



**João Miguel Esteves Ramos**

Licenciado em Ciências de Engenharia Física

# **Implementação de espectrómetro de massa do tipo tempo de voo refletor**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Física**

**Orientador:** Professor Doutor Filipe Ferreira da Silva, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Júri:

**Presidente:** Doutora Maria de Fátima Guerreiro da Silva Campos Raposo, Professora Associada Com Agregação da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa;

**Arguentes:** Doutor Orlando Manuel Neves Duarte Teodoro, Professor Catedrático da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa;

**Vogais:** Doutor Filipe Ribeiro Ferreira da Silva, Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade NOVA de Lisboa;

**Junho 2021**



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA



## **Implementação de espectrómetro de massa do tipo tempo de voo refletrão**

**Copyright © João Miguel Esteves Ramos, Faculdade de Ciências e  
Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa**

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor



## Agradecimentos

Em especial, ao Professor Doutor Filipe Ferreira da Silva, pela oportunidade, orientação, incentivo, ajuda, compreensão, amizade, dedicação e disponibilidade demonstrada ao longo da realização dissertação.

Ao Professor Doutor Paulo Limão-Vieira, pela ajuda e valorosos conselhos disponibilizados.

Aos colegas do laboratório com quem tive a oportunidade partilhar conhecimento; João Silva; Mónica Mendes; Sarvesh Kumar; João Ameixa e Rodrigo Rodrigues, pela ajuda, boa disposição e excelente espírito de equipa.

Aos meus pais, por toda a confiança depositada, o suporte e apoio incansável ao longo destes anos. Sem eles não teria sido possível a realização dos meus sonhos.

Ao meu irmão, pelo apoio e pela palavra certa na altura certa.

Aos amigos e colegas de curso que me acompanham ao longo de todo o percurso académico; Gonçalo Alves; Rodrigo Silva; João Serrano; Carlos Brígido; entre outros.

À minha namorada por todo o apoio.

A todos os amigos de sempre que acompanharam o meu percurso académico a nível pessoal.

A todos um agradecimento especial.



# RESUMO

Os processos de interação eletrão-molécula, captura eletrónica dissociativa e ionização dissociativa, são dois processos fundamentais que permitem o estudo de reações químicas a nível molecular, iniciadas pela interação de eletrão com um alvo molecular. A compreensão destes mecanismos moleculares, desencadeados por eletrões de baixa energia ( $< 100\text{eV}$ ), é essencial para a obtenção de informação relevante e fundamental para o posterior desenvolvimento de aplicações em diversas áreas, designadamente nanotecnologia; desenho e desenvolvimento de novos fármacos; processos de radioterapia, entre outros.

O estudo de processos, em fase gasosa, de captura eletrónica dissociativa permite avaliar padrões de fragmentação moleculares com a deteção de iões negativos. Por outro lado, os processos de ionização dissociativa estão relacionados com a deteção de iões positivos. Através destes processos é possível obter informação relevante no contexto de reação química, nomeadamente energia de ionização, energia de aparecimento, bem como entalpia de reação.

A presente dissertação tem como objetivo central a implementação e otimização de um espectrómetro de massa do tipo tempo de voo refletor ortogonal, acoplado a um monocromador trocoidal de eletrões como fonte de iões, distinguindo as vantagens deste equipamento.

Através da análise de duas moléculas,  $\text{SF}_6$  e  $\text{CCl}_4$ , foi possível atingir uma resolução na ordem de  $\sim 150\text{ meV}$ . Por fim, foram ainda reportados e estudados espectros positivos e negativos para cada uma das referidas moléculas. Ainda, no decorrer do trabalho desenvolvido durante esta dissertação, foi desenvolvido estudo de interação de eletrão como o gás de refrigeração R134a  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , descrito de forma detalhada os processos de formação de iões positivos bem como de iões negativos. Os resultados foram publicados em revista científica revista por pares "*Journal of American Society for Mass Spectrometry*"

**Palavras-chave:** eletrões de baixa energia, captura eletrónica dissociativa, ionização dissociativa, tempo de voo do tipo refletor, largura a meia altura





# ABSTRACT

Electron molecule induced processes such as, dissociative electron attachment and dissociative ionization, are two fundamental processes that allow to study chemical reactions at the molecular level, initiated by the interaction of electron with a molecular target. The understanding of these molecular mechanisms, triggered by low energy electrons ( $<100$  eV), is essential to obtain relevant and fundamental information for the further development of applications in several areas, namely: nanotechnology, design and development of new drugs, radiotherapy processes, among others.

The study of dissociative electron attachment processes in gas phase allows the evaluation of molecular fragmentation patterns with the detection of negative ions. On the other hand, dissociative ionization processes are related to the detection of positive ions. Through these processes it is possible to obtain relevant information in the context of chemical reaction, such as ionization energy, appearance energy, as well as reaction enthalpy.

The main objective of this dissertation is the implementation and optimization of a reflectron orthogonal time-of-flight mass spectrometer, coupled with an electrostatic electron monochromator as an ion source, distinguishing the advantages of this equipment.

Through the analysis of two molecules,  $\text{SF}_6$  and  $\text{CCl}_4$ , it was possible to reach a resolution in the order of  $150$  meV. Finally, positive and negative spectra were also reported and studied for each of the above mentioned molecules. Moreover, during the studies carried out throughout this dissertation, electron interaction with R134a  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  refrigeration gas, was performed conducting to a complete description of electron interaction processes with R134a. Positive and negative ions have been detected as a function of the incident electron energy. The results were published in a peer-reviewed scientific journal "*Journal of the American Society for Mass Spectrometry*"

**Key Words:** low energy electrons, dissociative electron attachment, dissociative ionization, reflectron time-of-flight, FWHM.



# Conteúdo

<b>RESUMO .....</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XV</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>XVII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 ESTADO DE ARTE .....</b>	<b>5</b>
2.1 ANALISADOR FILTRO DE WIEN.....	5
2.2 ANALISADOR DE MASSA DO TIPO QUADRUPOLO .....	6
2.3 ANALISADOR DO TIPO SECTOR MAGNÉTICO DE DUPLA FOCAGEM .....	7
2.4 ESPETRÓMETRO DE MASSA DO TIPO TEMPO DE VOO .....	9
2.4.1 <i>Espetrômetro de massa do tipo tempo de voo linear</i> .....	9
2.4.2 <i>Espetrômetro de massa do tipo tempo de voo refletor</i> .....	9
2.5 FRAGMENTAÇÃO INDUZIDA POR ELETRÕES DE BAIXA ENERGIA .....	11
2.5.1 <i>Captura eletrônica dissociativa</i> .....	12
2.5.2 <i>Ionização dissociativa</i> .....	13
2.5.3 <i>Dissociação neutra por excitação eletrônica</i> .....	14
2.5.4 <i>Dissociação dipolar</i> .....	15
<b>3 EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>17</b>
3.1 DESCRIÇÃO GERAL DO EQUIPAMENTO .....	17
3.1.1 <i>Monocromador Trocoidal de Eletrões</i> .....	17
3.1.2 <i>Analisador do tipo Tempo de Voo Refletor Ortogonal</i> .....	19
<b>4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS .....</b>	<b>31</b>
4.1 IONIZAÇÃO DISSOCIATIVA.....	31
4.2 CAPTURA ELETRÔNICA DISSOCIATIVA .....	37
<b>5 DETERMINAÇÃO DE RESOLUÇÃO EM ENERGIA.....</b>	<b>45</b>
<b>6 CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO.....</b>	<b>47</b>
<b>7 BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>49</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>I</b>



# Lista de Figuras

Figura 1: Representação esquemática de um analisador filtro de Wien. E representa campo elétrico, B representa campo magnético, e- representa feixe de eletrões [10]

Figura 2: Esquema de montagem de um espectrómetro magnético de dupla focagem. Adaptado de [1]

Figura 3: Tempo de voo refletor ortogonal genérico.[15]

Figura 4: Detetor do tipo micro canal MCP [16]

Figura 5: Curvas de Potencial genéricas.[4]

Figura 6: Curvas de Potencial para processos de ionização. Adaptado.[4]

Figura 7: Imagem esquemática do MTE. Bloco de elétrodos de monocromatização de feixe eletrónico M2 a M8; bloco de elétrodos de interação C1 a C6, bloco de elétrodos de focalização de iões F1 a F3 [20]

Figura 8: Representação do espectrómetro de massa do tipo tempo de voo refletor; direção do feixe iónico antes de impulso de extração segundo o eixo xx e após impulso de extração segundo eixo yy [15].

Figura 9: Guia de iões construído para LCAM/FCT-UNL

Figura 10: Analisador do tipo tempo de voo refletor. Zona superior constituída por conjunto elétrodos concêntricos, zona refletor.

Figura 11: Dimensões (em mm) externas e internas do espectrómetro de massa do tipo tempo de voo implementado.

Figura 12: Desenhos do guia de iões desde o elétrodo T EXT até ao elétrodo TBACK (A); pormenor da zona terminal do guia de iões com detalhe dos elétrodos do impulso e tback (B),

Figura 13: Esquema da zona de refletor. Em cima zona de focalização em baixo lentes de reflexão.

Figura 14: Contagens de output em função do ganho do detetor, MCP

Figura 15: Espectro 3D do rampeamento para SF6-. Eixo abcissas representa energia em eV; eixo das ordenadas representa m/q; eixo zz intensidade de sinal.

Figura 16: Esquemático do sistema de vácuo: 1-Câmara TEM; 2-Câmara TOF; 3-Bomba Turbomolecular; 4-Bomba Rotatória; 5-Bomba Membrana; 6-Manómetro cabeça mista; 7-Manómetro Pirani; 8-Manómetro Penning;

*Figura 17: Espectro de massa de ionização de interação de elétrons acelerados a 70 eV com SF<sub>6</sub>.*

*Figura 18: Varrimento em energia entre 14,6 e 16,16 eV e respetivo ajuste do tipo Wannier.*

*Figura 19: Energia de aparecimento SF<sub>5</sub><sup>+</sup> resultante da interação de elétrons acelerados a 70 eV com SF<sub>6</sub>*

*Figura 20: Espectro de massa de ionização de interação de elétrons acelerados a 70 eV com CCl<sub>4</sub>.*

*Figura 21: Curvas potencial para a molécula SF<sub>6</sub>[10]*

*Figura 22: Espectro de m/q entre 125 e 150 u.m.a. em função de varrimento em energia de 0 a 10 eV em função da intensidade de iões*

*Figura 23: Gráfico da intensidade de SF<sub>6</sub> medido por captura eletrónica dissociativa em função da energia (de 0 eV a 10 eV) para a massa 146, onde foi obtida uma resolução de ~160 meV.*

*Figura 24: Gráfico da intensidade de SF<sub>5</sub> por captura eletrónica dissociativa em função da energia (de 0 eV a 10 eV) para a massa 127.*

*Figura 25: Gráfico 3D scan em energia para a formação de SF<sub>4</sub><sup>-</sup>. Scan feito de 3 eV a 9 eV*

*Figura 26: Gráfico 3D de energia em função da massa, em função da intensidade para o scan de energia do CCl<sub>4</sub>.*

*Figura 27: Gráfico do scan em energia do CCl<sub>4</sub> para a massa 35. Scan feito de 0 eV a 2 eV, onde foi obtido uma resolução de 200 meV.*

*Figura 28: Curvas de Potencial para o gás CCl<sub>4</sub> e o respetivo gráfico pelo princípio de reflexão. À esquerda as curvas de potencial teóricas e à direita pelo princípio de reflexão temos os picos experimentais para o composto em estudo.*

## Lista de Tabelas

*Tabela 1: Valores comparativos e diferenciadores de vários tipos de espectrômetros de massa.*

*Tabela 2: Tabela descritiva dos valores aplicados nas lentes para as medições e os seus limites de aplicabilidade.*

*Tabela 3: Intensidades Relativas dos iões formados por interação de eletrões acelerados a 70 eV com SF<sub>6</sub>*

*Tabela 4: Determinação experimental da energia de ionização de Ar<sup>+</sup> coluna da esquerda e comparação com valores experimentais reportados na literatura, coluna direita.*

*Tabela 5: Limiar aparecimento do SF<sub>5</sub><sup>+</sup> obtido experimentalmente, coluna da esquerda, comparado com o valor experimental reportado na literatura, coluna da direita.*

*Tabela 6: Energias de Aparecimento para os iões formados a partir da interação eletrónica com SF<sub>6</sub> com referências bibliográficas.*

*Tabela 7: Intensidades Relativas dos iões formados por interação de eletrões acelerados a 70 eV com CCl<sub>4</sub>.*





## Lista de Abreviaturas

**CED** – Captura Eletrônica Dissociativa

**DLL** – do inglês “*Dinamic Library Link*”

**DNA** – Ácido Desoxirribonucleico

**EM** – Espetrometria de massa

**FEBID** – do inglês “*Focused Electron Beam Induced Deposition*”

**FWHM** – do inglês “*Full-Width Half-Maximum*”

**IE** – Ionização Dissociativa

**ITN** – Ião Transiente Negativo

**LUMO** – do inglês “*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*”

**MCP** – do inglês “*Micro Channel Plate*”

**NIST** – do inglês “*National Institute of Standards and Technology*”

**Ref-TOF** – do inglês “*Reflectron Time of Flight*”

**RNA** – Ácido Ribonucleico

**TDC** – do inglês “*Time to Digital Control*”

**TEM** – do inglês “*Trochoidal Electron Monochromator*”

**TOF** – do inglês “*Time of Flight*”



# 1 Introdução

Espetrometria de massa é uma técnica analítica fundamental em física, química, bioquímica, biologia e áreas afins. Esta tecnologia detém diferentes aplicações em diversos ramos da ciência, tais como a interpretação de estrutura de substâncias desconhecidas, análises ambientais e forenses, controlo de qualidade de medicamentos e alimentação, entre outras. Esta técnica é igualmente utilizada na sequenciação de biomoléculas como proteínas, bem como no estudo de metabolismos celulares, aplicações estas do ramo da bioquímica e biologia. A análise de óleos e produtos petrolíferos, assim como misturas complexas de compostos orgânicos, são analisados por espetrometria de massa de alta resolução. Espetrómetros de massa podem ser aplicados em intervenções de segurança, como por exemplo na deteção de explosivos em aeroportos, e também em missões espaciais como por exemplo na análise da constituição de outros planetas.

A espetrometria de massa estende-se por uma ampla janela de aplicações no dia a dia. Neste sentido, e em resposta a uma procura e necessidade eminente nas últimas décadas, verificou-se um desenvolvimento acentuado de novos e mais evoluídos instrumentos com um poder de resolução em massa cada vez mais elevado. Nas áreas acima referenciadas, a utilização de equipamentos de espetrometria de massa com poder de resolução elevado e alta sensibilidade têm-se mostrado essenciais. [1]

O trabalho a desenvolver na presente tese, engloba a montagem e otimização de um espetrómetro de massa do tipo tempo de voo refletor, em modo ortogonal. Este espetrómetro encontra-se acoplado a um monocromador trocoidal de eletrões de alta resolução em energia ( $\sim 100$  meV (FWHM)). Este equipamento experimental permite o estudo de reações induzidas por eletrões de baixa energia, nomeadamente processos de ionização eletrónica (IE) e dissociação por impacto eletrónico, bem como processos de captura eletrónica dissociativa (CED).

Processos de diagnóstico e tratamento com radiação ionizante de alta energia interagem com tecido biológico, produzindo eletrões secundários com energia cinética inferior a 100 eV, tendo o seu máximo entre de 1-20 eV. A produção de eletrões secundários de baixa energia ( $< 100$  eV) é, por um lado, a principal espécie secundária produzida, por outro lado, é responsável por diversas lesões letais de DNA.[2] Tendo os eletrões de baixa energia um impacto tão significativo em meio biológico, a necessidade

da compreensão dos mecanismos inerentes à interação de elétrons com compostos orgânicos torna-se eminente. Além dos processos biológicos resultantes da interação de radiação de alta energia, a produção de elétrons secundários e o seu efeito, tem uma influência igualmente importante na fabricação de nano estruturas, designadamente em processos de litografia ou nanofabricação. Ao nível da aplicabilidade de elétrons de alta energia, salienta-se a técnica de FEBID, onde um feixe de elétrons interage com um composto organometálico, na fase de vapor e dissocia deixando o(s) átomo(s) metálicos na superfície, sendo os ligantes orgânicos bombeados. A interação do feixe de alta energia produz elétrons secundários de baixa energia, através da interação com a superfície. Estes elétrons, através de reações secundárias, influenciam a qualidade final das nano estruturas formadas.[3][4]

Por conseguinte, o estudo de compostos isolados (quer compostos orgânicos com relevância biológica, quer compostos precursores usados em nanotecnologia) tem sido aplicado em processos de captura eletrónica dissociativa, bem como de ionização eletrónica.

Um vasto número de constituintes de DNA/RNA, ou de aminoácidos, foram estudados através do processo de captura eletrónica dissociativa. Apenas como exemplo representativo, mecanismos de fragmentação com formação de  $H^-$  após interação de elétrons de baixa energia com timina e uracilo, mostraram ser um processo seletivo em relação à posição (N1/N3) e em relação à ligação (N-H/C-H).[5] Radiofármacos, nomeadamente bases de RNA halogenadas, foram igualmente estudados por forma a perceber a influência do halogénio no processo de interação com elétrons de baixa energia. A título de exemplo, estudos com  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$  Uracilo foram efetuados, mostrando a eficácia na captura de elétrons por parte destes compostos.[6][7]

Além de compostos com relevância biológica, os compostos organometálicos, com potencial precursor para a técnica de FEBID, têm sido estudados. Em concreto, o composto  $Co(CO)_3NO$  foi analisado como possível precursor para a deposição de Co, onde, através de captura eletrónica dissociativa, demonstrou que o processo inicial de fragmentação é induzido por elétrons de baixa energia que conduzem à dissociação de grupos CO.[8]

Por forma a conseguir compreender os mecanismos de fragmentação e os comportamentos a nível molecular, vislumbra-se essencial estudar estes mecanismos de interação a dois corpos do tipo elétron-molécula. Para tal, do ponto de vista experimental, propõe-se desenvolver equipamento científico capaz de atingir as

condições para estes estudos. Os elementos comuns a um tipo de sistema de espectrometria de massa são: i) fonte de ionização; ii) espectrómetro que faz a separação dos elementos pela razão  $m/q$ ; iii) sistema de deteção, que amplifica o sinal. A técnica de espectrometria de massa permite determinar a composição elementar de um composto desconhecido.

O equipamento em implementação, onde a montagem do espectrómetro de massa do tipo tempo de voo se insere, é constituído por um monocromador trocoidal de eletrões responsável pela produção de um feixe de baixa energia de elevada resolução em energia; um espectrómetro de massa do tipo tempo de voo refletor como analisador de massa, responsável, de forma eficiente, pelo transporte e análise em massa dos iões, produzidos em interações eletrão–molécula; e um detetor do tipo microcanal (MCP), responsável pela aquisição destes iões e conversão da corrente iónica em tensão.

A escolha do espectrómetro de massa do tipo tempo de voo refletor com geometria ortogonal, teve por base o valor monetário do equipamento, quando comparado com quadrupolo; a experiência com espectrometria de massa do tipo tempo de voo; a rapidez na aquisição, quando comparado com espectrómetro de massa do tipo dupla focagem ou quadrupolo. A combinação de um espectrómetro de massa com um monocromador trocoidal de eletrões levou à necessidade de uma geometria ortogonal, de modo que a tensão de impulso dos iões formados ( $\sim 400\text{V}$ ) não interfira com o baixo campo de extração dos iões da zona de interação ( $\sim 1\text{Vcm}^{-1}$ ). Para tal, foi necessário estudar a geometria do espectrómetro de massa de forma a poder operar o monocromador trocoidal de eletrões em modo contínuo de feixe de eletrões e garantir a resolução em energia do feixe eletrónico. Em conjunto com o fabricante, *KORE Technology Ltd. UK*, estudou-se e dimensionou-se o espectrómetro de massa de forma a garantir as necessidades impostas.

Este trabalho de dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Física insere-se no plano científico do Laboratório de Colisões Atómicas e Moleculares (LCAM), do CEFITEC, em projeto financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia, PTDC/FIS-AQM/31215/2017.

O objetivo principal do referido projeto é o estudo das reações de eletrões de baixa energia com compostos de boro para aplicações farmacêuticas. O plano da presente dissertação engloba a fase de implementação e otimização do espectrómetro de massa do tipo tempo de voo refletor, bem como a implementação da eletrónica e do sistema de vácuo, associados ao funcionamento do espectrómetro de massa.



## 2 Estado de Arte

A espetrometria de massa é uma técnica que consiste na separação pela razão massa/carga de compostos ionizados. A obtenção de compostos ionizados pode ser realizada através de captura eletrónica dissociativa, levando à formação de iões negativos, bem como através de ionização dissociativa, levando à formação de iões positivos, obtendo-se assim um espectro de massa de diferentes razões massa/carga.

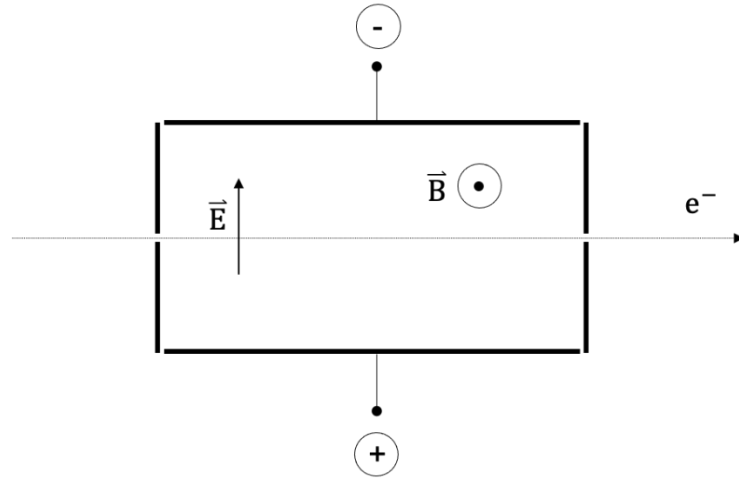
Um espetrómetro de massa é composto por uma fonte de ionização; um analisador; um detetor e um sistema de aquisição. Entre os vários tipos de analisadores os mais utilizados são: o filtro de Wien; o quadrupolo; o de dupla focagem e o tempo de voo.[4] Cada analisador tem características distintas inerentes ao seu desempenho. Entre elas estão: a resolução em massa, a gama de massas mensuráveis, a gama de resposta linear e a sensibilidade. A resolução em massa é um parâmetro que traduz a capacidade de distinguir picos entre massas próximas no espectro, ou seja, define a largura a meia altura de um pico, representativo de uma massa. A gama de massas mensuráveis estabelece o limite máximo, em massa, atingido pelo espetrómetro. Esta é uma das vantagens da espetrometria de massa do tipo tempo de voo sobre os demais – teoricamente, a gama de massas a detetar é ilimitada, todos os iões gerados são extraídos. Assim, a gama de massas mensuráveis depende da resolução do espetrómetro do tipo tempo de voo utilizado. A gama de resposta linear representa o intervalo de massas em que o sinal produzido é proporcional à concentração da amostra. Ambas são importantes no caso de se pretender analisar a estequiometria de uma amostra, ou seja, a proporção de cada elemento presente.[9]

Uma breve descrição dos quatro analisadores mais utilizados é dada na secção seguinte.

### 2.1 Analisador filtro de Wien

O analisador filtro de Wien utiliza uma combinação entre o campo elétrico e o campo magnético. Neste caso, o campo elétrico, o campo magnético e o momento elétrico são mutuamente perpendiculares, definindo assim a condição para que os eletrões definam uma trajetória linear dependendo da velocidade:

$$\boldsymbol{v} = \frac{\boldsymbol{E}}{\boldsymbol{B}} \quad (2.1)$$



**Figura 1:** Representação esquemática de um analisador filtro de Wien. **E** representa campo elétrico, **B** representa campo magnético,  $e^-$  representa feixe de elétrons [10]

Este analisador foi inicialmente utilizado como monocromador e analisador de elétrons, posteriormente usado como filtro de massa, apesar de ter uma resolução em massa muito baixa, estabelecendo a entrada de íons no analisador com uma energia constante, definindo uma trajetória linear como:[10]

$$\frac{E}{B} = \left( \frac{2eV_0}{M} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

Onde **E / B** é a razão entre o campo elétrico e campo magnético aplicados ao filtro,  $e$  é a carga do elétron,  $V_0$  a velocidade de formação iônica e  $M$  a massa do íon em estudo.

## 2.2 Analisador de massa do tipo quadrupolo

O analisador de massa do tipo quadrupolo consiste num conjunto em quatro barras cilíndricas ou de geometria hiperbólica. Estas barras são sujeitas a um potencial  $\Phi_0$  com uma componente de tensão contínua e uma componente de tensão alternada de acordo com a equação[11]:

$$\Phi_0 = U - V \cos(\omega t) \quad (2.3)$$



Onde  $U$  corresponde à componente de tensão contínua;  $V$  à tensão do sinal alternado de radiofrequência e  $\omega$  a frequência. Os íões que entram no analisador ficam sujeitos a este potencial, mantendo a sua velocidade ao longo do eixo  $z$ , mas ficando sujeitos a acelerações nos eixos  $x$  e  $y$ . A relação entre a massa, a carga e o potencial é dada pela equação:[11]

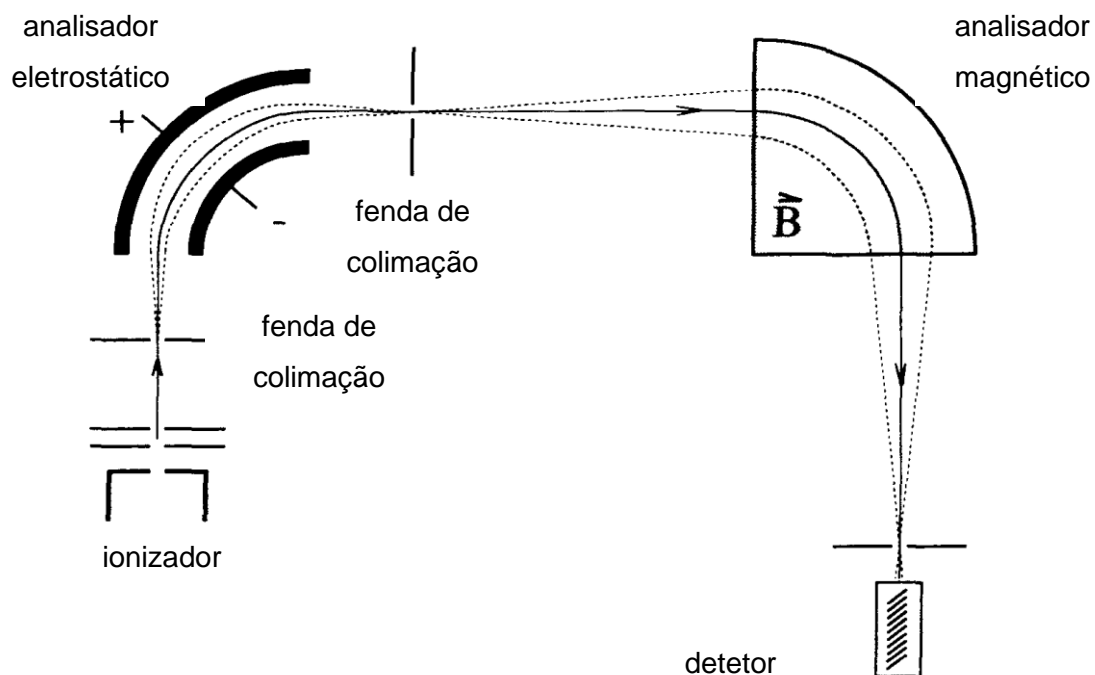
$$\frac{m}{q} = 1.3 \times 10^3 \frac{V}{r_0^2 f^2} \quad (2.4)$$

Onde  $m$  é a massa do ião,  $q$  a carga associada,  $V$  o potencial a ser aplicado,  $r_0$  o raio iónico, geralmente constante, e  $f$  a frequência de oscilação.

Apenas os íões que obedecem a esta condição mantêm uma trajetória estável durante o percurso e são detetados. Os íões que não verificam esta condição vão colidir com as barras e não são detetados. Os espectrómetros de massa devem funcionar em alto vácuo, de forma a garantir que o livre percurso médio dos íões é suficientemente grande para garantir colisões binárias. Comercialmente, existem quadrupolos de pequenas dimensões, alguns com sistemas internos de ionização, que são uma mais valia devido à sua portabilidade. Este tipo analisadores são amplamente utilizados em fins farmacêuticos [12] ou militares, como por exemplo, para a deteção de explosivos e armas químicas [13], onde se pretende identificar quantidades diminutas de um elemento numa amostra.

## 2.3 Analisador do tipo sector magnético de dupla focagem

O analisador sector magnético de dupla focagem permite a separação de íões através de uma combinação de um analisador de energia eletrostático e um sector magnético. A dupla focagem implica uma focagem em momento e uma focagem em energia. Estes tipos de analisadores são geralmente instrumentos de alta resolução em massa, chegando a  $\frac{m}{\Delta m} = 10^6$  .[1]



**Figura 2:** Esquema de montagem de um espectrômetro magnético de dupla focagem. Adaptado de [1]

Os íons formados são acelerados por um potencial de extração, entrando depois no analisador de dupla focagem. O primeiro elemento de focagem, analisador eletrostático é composto por duas placas (elétrodos) hemisféricos, aos quais são aplicados potenciais simétricos, conforme representado na Figura 2. Os íons percorrem trajetórias com diferentes raios consoante a sua energia cinética, focando-os em diferentes pontos num dado plano, designado por plano focal. Utilizando uma fenda de colimação à saída no plano focal, é possível selecionar um feixe monoenergético de íons. Caso dois íons tenham energia ou  $m/q$  diferentes é possível separá-los. A utilização do analisador eletrostático permite a passagem de um feixe monoenergético no sector magnético, havendo assim separação dos íons através da relação  $m/q$ , assim como pela separação pelo momento. Um dos inconvenientes deste tipo de montagem é a seleção de íons por varrimento de  $m/q$ , aumentando o tempo de análise, bem como a pouca ou inexistente portabilidade devido à dimensão de ímanes e de analisadores eletrostáticos.[1]

## **2.4 Espectrômetro de massa do tipo tempo de voo**

Os analisadores do tipo tempo de voo assentam no princípio de separação de íons pelo tempo de voo, i.e., íons com diferentes razões  $m/q$  demoram tempos diferentes a chegar ao detetor quando são extraídos com a mesma energia.

### **2.4.1 Espectrômetro de massa do tipo tempo de voo linear**

Os analisadores do tipo de tempo de voo linear simples têm uma zona de extração e uma zona livre de campo. Os analisadores do tipo tempo de voo linear de duplo estágio têm adicionalmente uma zona de aceleração, após a zona de extração. Após colisão do feixe primário (feixe ionizante) e do feixe secundário (feixe molecular), os fragmentos iônicos formados são extraídos por um potencial de extração em direção ao tempo de voo. O tempo inicial do tempo de voo corresponde ao período em que é aplicado o potencial de extração dos íons na zona de interação. Depois, extraídos, os íons passam na zona de aceleração, chegando à zona livre de campo do tempo de voo, onde o propósito é diminuir a dispersão angular dos íons e, desta forma, aumentar a eficiência de detecção.[1][14] A grande desvantagem desta instrumentação é a demora do sistema de aquisição do espectro, na avaliação das intensidades e aumento das incertezas.[1][14]

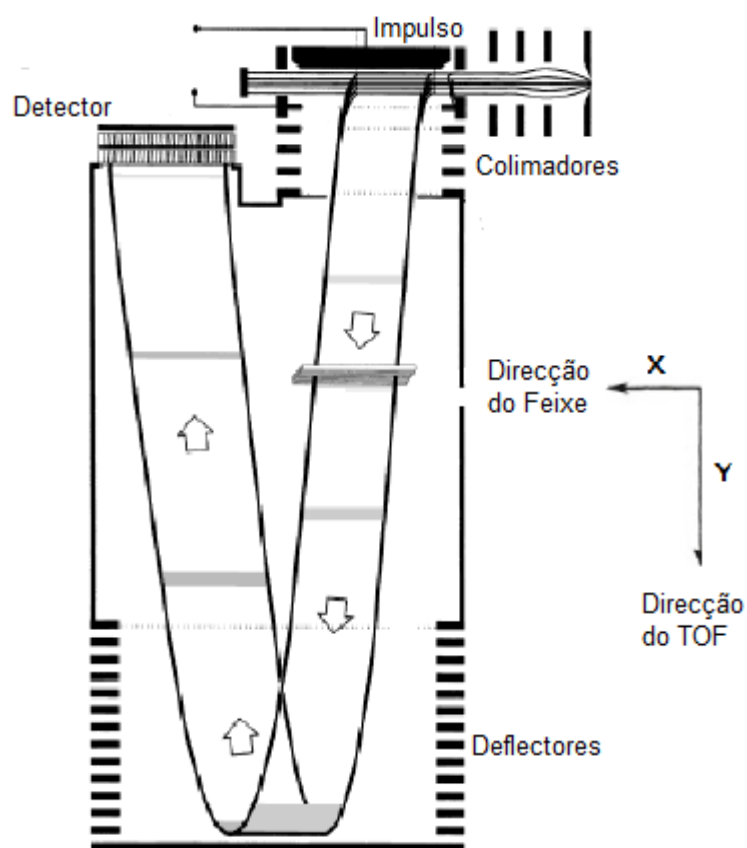
### **2.4.2 Espectrômetro de massa do tipo tempo de voo refletor**

Um refletor consiste num sistema de elétrodos em forma de anel, igualmente espaçados. Em cada par de elétrodos é aplicado um campo elétrico que é igual ao dos restantes pares. A sua finalidade é servir como um espelho eletrostático, isto é, inverter a direção do movimento dos íons, sem que haja alteração da energia. Íons com maiores energias conseguem percorrer maiores distâncias até alterarem a sua direção. O caminho total percorrido será tanto maior quanto maior for a energia, de tal forma que íons com a mesma razão  $m/q$  e diferentes energias tenham o mesmo tempo de voo.[1]

Através de uma comparação entre o analisador do tipo tempo de voo refletor e o analisador do tipo tempo de voo linear, salienta-se o aumento significativo da resolução em massa. Este princípio de reflexão estreita a distribuição de tempo de voo

para cada razão  $m/q$  e aumenta a distância percorrida no mesmo tempo de voo, aumentando assim o poder de resolução de massa.[1]

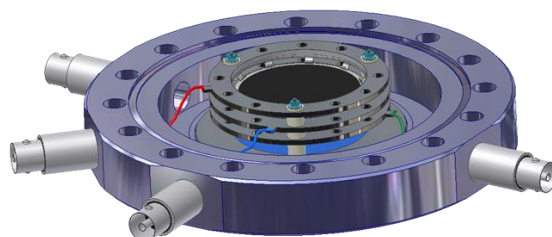
No caso de uma geometria ortogonal, os iões produzidos são extraídos ortogonalmente da zona de interação para a zona de impulso do refletor. Neste caso, o potencial de extração do analisador tempo de voo refletor não influencia a zona de interação. No caso concreto do presente trabalho, esta configuração permite ter um analisador do tipo tempo de voo usando um potencial de extração de iões de  $\sim 400V$ , a funcionar com um feixe de eletrões de elevada resolução em energia em modo contínuo.



**Figura 3:** Tempo de voo refletor ortogonal genérico.[15]

Neste tipo de analisadores, nomeadamente nos analisadores de tempo de voo do tipo refletor, são geralmente usados detetores do tipo microcanal (MCP). Este tipo de detetores possuiu um coeficiente de emissão secundária superior a 1, permitindo

obter informação sobre a distribuição espacial e possui uma alta resolução temporal ( $<100\text{ ps}$ ), o que o torna um excelente detetor para o *ToF*. [10]



**Figura 4:** Detetor do tipo micro canal MCP [16]

Na *tabela 1* resume-se as características (vantagens e desvantagens em vários fatores físicos) a ter em conta na implementação de espectrómetros de massa.

	Quadrupolo	Sector magnético	ToF	Ref-ToF
<b>Limite de massa</b>	4000	$2 \times 10^4$	$>1 \times 10^7$	$1 \times 10^4$
<b>Resolução</b>	2000	$1 \times 10^5$	5000	$1 \times 10^4$
<b>Precisão (ppm)</b>	100	$<10$	200	10
<b>Amostra Iónica</b>	Contínuo	Contínuo	Pulsado	Pulsado

**Tabela 1.** Valores comparativos e diferenciadores de vários tipos de espectrómetros de massa.

## 2.5 Fragmentação induzida por eletrões de baixa energia

A interação de eletrões de baixa energia ( $<100\text{ eV}$ ) induz fragmentação molecular. Estes processos podem ser classificados quer em relação aos produtos formados, quer em relação ao tipo de iões formados. Entre estes processos destacam-se: captura eletrónica dissociativa, ionização dissociativa, dissociação dipolar e dissociação neutra. [17] Na secção seguinte descrevem-se sumariamente cada um dos processos, dando maior relevância aos processos de captura eletrónica dissociativa e

de ionização dissociativa, uma vez que são estes os inerentes à execução deste trabalho de dissertação. [18]

### 2.5.1 Captura eletrónica dissociativa

Captura eletrónica dissociativa é um processo ressonante no qual um eletrão é inicialmente capturado pela molécula numa orbital desocupada de mais baixa energia (LUMO), para formar um ião transiente negativo (ITN). Este processo pode ser entendido como uma transição vertical do estado fundamental da molécula neutra para o estado fundamental (ou qualquer estado excitado acessível) do anião. Consequentemente, o ITN é geralmente formado num estado vibracional e/ou eletronicamente excitado. Em condições livres de interação, o anião formado perde rapidamente energia através da reemissão do eletrão, processo de autolibertação ou através de dissociação.

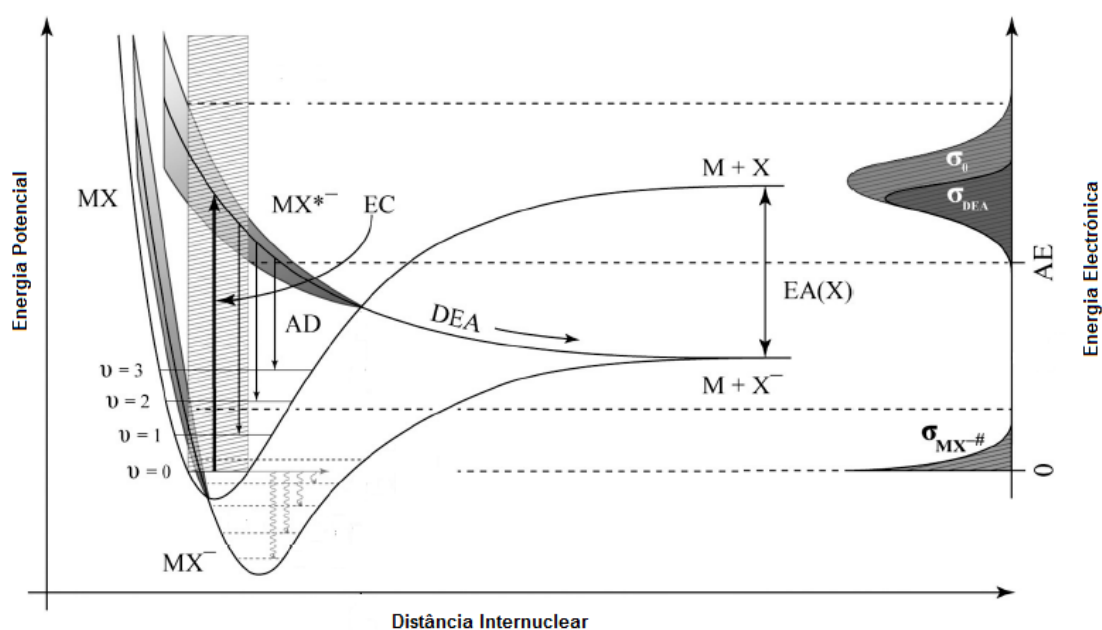
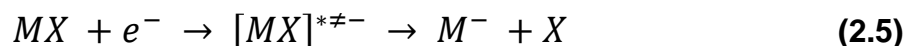


Figura 5: Curvas de Potencial genéricas.[4]

A captura eletrônica dissociativa é ativa abaixo do limiar de ionização da molécula e geralmente mais eficiente em energias incidentes baixas (abaixo de 10eV).[17][19]

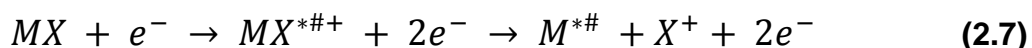


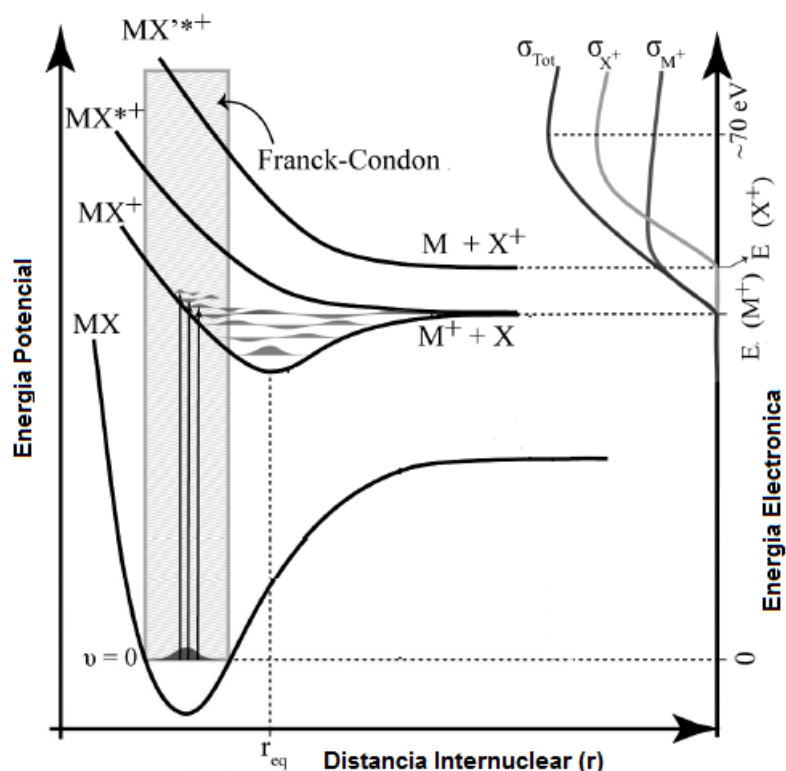
Assim, se o tempo de vida do ião transiente negativo em relação à autolibertação for suficientemente longo, o relaxamento nuclear pode levar à rutura da ligação, e consequente formação de um ião negativo estável e um ou mais radicais.



### 2.5.2 Ionização dissociativa

O processo de ionização dissociativa é fundamentalmente diferente do anterior. Neste caso, a transferência de energia do eletrão incidente leva à remoção de um eletrão da molécula alvo, resultando na formação de um catião progenitor. No entanto, se a energia incidente na interação de eletrões com o alvo molecular exceder a energia de ionização da respetiva molécula, parte da energia “em excesso” pode ser transferida para a molécula, isso deixará o catião progenitor em estado vibracional e/ou eletronicamente excitado, o que frequentemente leva à fragmentação. Neste caso, a extensão da fragmentação depende da energia interna do ião e do limiar termodinâmico (ou energias de ativação) para os respetivos processos. O início da ionização dissociativa em termos de energia de eletrões é, portanto, ligeiramente acima da energia de ionização da molécula e é inicialmente definido por uma rutura de uma única ligação.[17][4]





**Figura 6:** Curvas de Potencial para processos de ionização. Adaptado.[4]

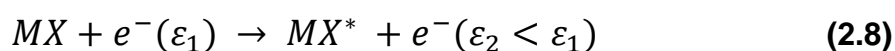
Na Figura 6, estão representadas as curvas de energia potencial para ionização dissociativa de uma molécula diatômica genérica (MX). Na região de Frack-Condon estão as transições para os estados vibracionalmente excitados da molécula. Do lado direito podemos verificar a dependência em energia em função da secção eficaz de ionização de ionização e as energias de aparecimento de cada fragmento genérico.[4]

### 2.5.3 Dissociação neutra por excitação eletrónica

A dissociação neutra por excitação eletrónica mostra um comportamento semelhante à ionização dissociativa, uma vez que a energia inicial de excitação eletrónica define o limiar do processo. A seção eficaz, para processos individuais, aumenta gradualmente à medida que a energia eletrónica aumenta e mais canais de excitação se abrem, contribuindo também para um aumento da seção eficaz total. Ao contrário da ionização dissociativa, a transferência de energia é amplamente confinada à energia de excitação eletrónica, embora os estados eletrónicos resultantes possam



geralmente ser excitados vibracionalmente. A energia disponível é, portanto, limitada pela energia que caracteriza a respetiva transição eletrónica na molécula e pelo excesso de energia vibracional associada à transição. No entanto, como os primeiros estados excitados em determinados compostos podem ser muito baixos, a dissociação neutra pode estar ativa com energias mais baixas que a ionização dissociativa. Além disso, a excitação eletrónica pode resultar em dissociação direta ao longo da respetiva superfície de energia potencial repulsiva, tal como o processo de captura eletrónica dissociativa. Experimentalmente, este processo não é possível ser detetado diretamente, contudo, possível de ocorrer.[17]

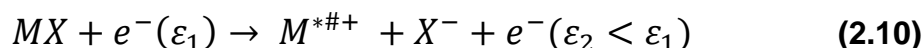


Onde \* significa a excitação eletrónica;  $\varepsilon_1$  a energia do electrão incidente e  $\varepsilon_2$  a energia do electrão após o processo de dispersão inelástico. Este estado eletrónico excitado pode depois dissociar através de rutura de ligação, dando resultado a dois fragmentos neutros.[4]



#### 2.5.4 Dissociação dipolar

Este processo de dissociação, é semelhante ao anteriormente descrito, dissociação neutra, e acontece através da distribuição da energia do electrão incidente pela molécula, gerando a formação de um fragmento negativo e um fragmento carregado positivamente.



Dando assim origem ao processo de dissociação dipolar.[4]



## 3 Equipamento Experimental

O foco deste capítulo assenta na descrição do equipamento experimental da presente dissertação. O equipamento experimental é constituído por um monocromador trocoidal de eletrões e por um analisador do tipo tempo de voo refletor ortogonal, destinado a efetuar estudos de interação de eletrões de baixa energia ( $<100\text{eV}$ ) com alvos moleculares em fase gasosa.

### 3.1 Descrição Geral do Equipamento

#### 3.1.1 Monocromador Trocoidal de Eletrões

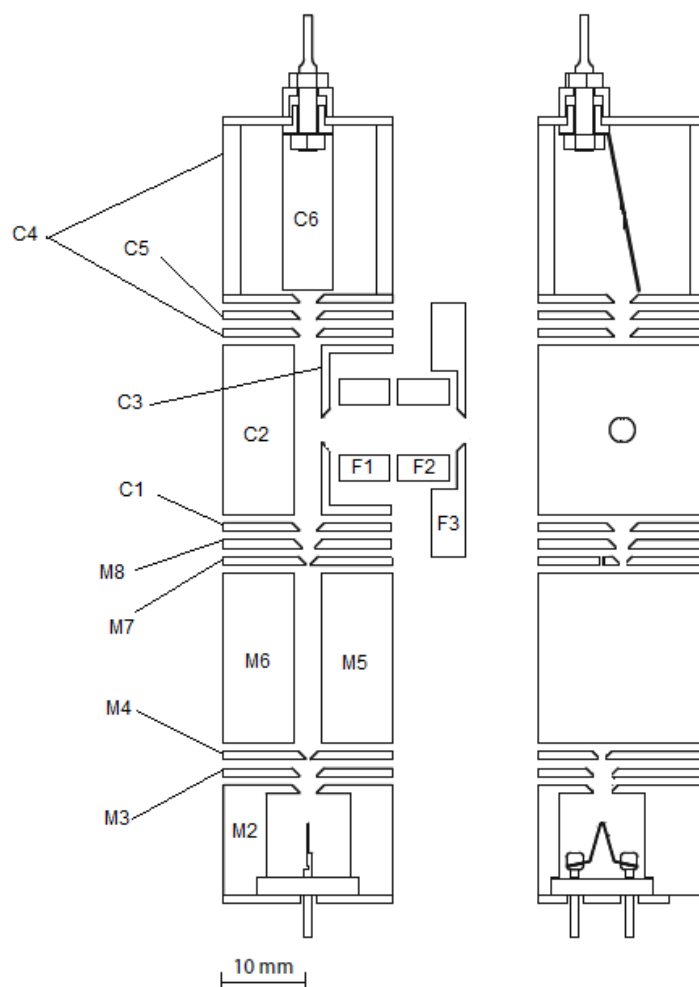
O equipamento experimental tem por base um monocromador trocoidal de eletrões com capacidade de gerar um feixe de eletrões monoenergético, com uma resolução em energia  $\sim 100\text{ meV}$ . Para o estudo da interação de eletrões de baixa energia ( $0\text{-}100\text{eV}$ ), os eletrões são produzidos por emissão termiônica a partir de um filamento de tungsténio com formato em  $V$  invertido; posteriormente são focados, através da aplicação de potenciais em três lentes electroestáticas (lentes  $M2\text{-}M4$ , *Figura 5*) até à zona de dispersão ( $M5$  e  $M6$ ), onde são defletidos devido à aplicação ortogonal de um campo elétrico,  $\mathbf{E}$ , e de um campo magnético uniforme,  $\mathbf{B}$  ( $\sim 40\text{ G}$ ), originado por um par bobines de *Helmholtz* de raio  $70\text{ cm}$ , garantindo assim a sua uniformidade na zona de dispersão. A combinação entre estes os campos magnético e elétrico, é responsável pelo movimento trocoidal dos eletrões, dando origem a um feixe monoenergético “perfeitamente” colimado. Após dispersão do feixe de eletrões, por aplicação de potenciais nas lentes da zona de dispersão (*lentes  $M5$  e  $M6$* ), apenas uma pequena fração do feixe original passa através desta zona, sendo em seguida focado por mais duas lentes até à zona de colisão (lentes  $M7$  e  $M8$ ). Os potenciais aplicados na lente  $M2$  até à lente  $M8$  flutuam em relação à lente  $M1$ , centro do filamento, que por sua vez está a flutuar em relação à região de interação, estabelecendo assim, a energia de colisão ajustável.

A zona de interação, constituída pelo conjunto de lentes eletrostáticas C (*Figura 5*), é responsável pelos processos de interação elétron-molécula em fase gasosa, tais como: processos de ionização dissociativa e de captura eletrônica dissociativa, dependendo da energia dos elétrons incidentes. Os potenciais aplicados nas lentes C são todos ajustados em relação a um potencial fixo de  $\sim \pm 4\text{ V}$  (para modo positivo ou negativo), tanto acima quanto abaixo do potencial de referência, estabelecendo a energia cinética ideal que os íões, positivos ou negativos, têm ao entrar na região de extração ortogonal *ToF*.

No seguimento do conjunto de lentes eletrostáticas M, o feixe de elétrons passa por mais um conjunto de lentes electroestáticas (lentes C1 a C6), responsáveis pela focagem e colimação do feixe, até à gaiola de *Faraday* (C6), medindo nesta, a corrente de elétrons do feixe eletrônico. Uma vez que a gaiola de *Faraday* está posicionada após a zona de interação, a corrente medida será sempre igual ou inferior à corrente eletrônica na zona de interação.

Os íões formados por interação do feixe eletrônico com o alvo molecular, são extraídos da zona de interação, através da aplicação de um campo elétrico fraco entre os elétrodos C2 e C3 ( $\sim 1\text{ Vcm}^{-1}$ ), garantindo a resolução em energia do feixe eletrônico. A aceleração do feixe eletrônico é realizada entre os elétrodos M8 e C1. Neste seguimento, os íões formados após interação elétron-molécula, são extraídos para a zona de focalização, constituída por três elétrodos de focalização (bloco F) controláveis, de modo a defletir os íões formados no monocromador para o *ToF*. Após a saída da zona de focagem do *TEM*, os íões entram na zona de guia de íões do analisador tempo de voo. [20][21]

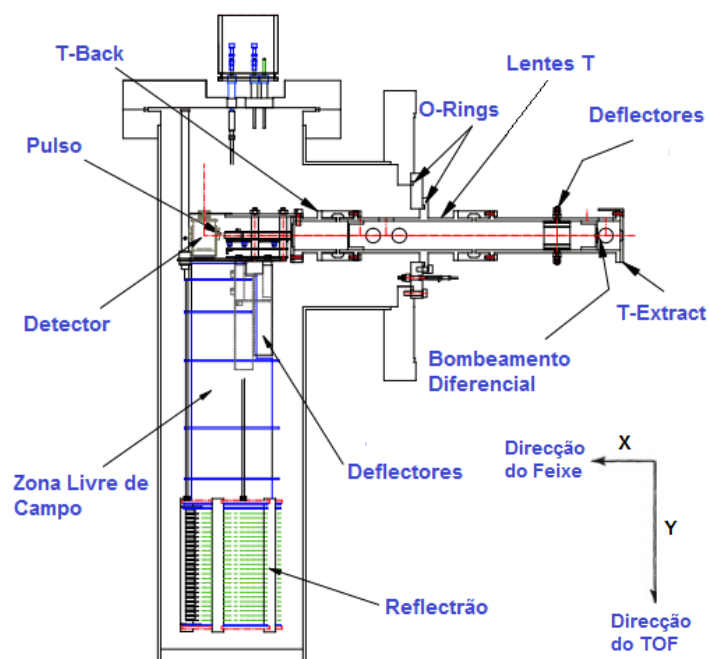
O sistema de introdução de amostras é constituído por duas entradas: uma entrada direta de gás na câmara, onde podem ser introduzidos os dois gases de calibração,  $\text{CCl}_4$  e  $\text{SF}_6$ ; e uma outra entrada, onde é introduzida a amostra em estudo (líquido ou gás) diretamente na zona de colisão, para interação direta com o feixe de elétrons. As amostras sólidas são colocadas num forno de sublimação, permitindo o estudo de compostos nos três diferentes estados.



**Figura 7:** Imagem esquemática do MTE. Bloco de eletrodos de monocromatização de feixe eletrônico M2 a M8; bloco de eletrodos de interação C1 a C6, bloco de eletrodos de focalização de íons F1 a F3 [20]

### 3.1.2 Analisador do tipo Tempo de Voo Refletrão Ortogonal

No âmbito desta dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Física foi implementado e otimizado um analisador de massa de alta resolução, do tipo tempo de voo refletrão. Este analisador é constituído por uma zona de guia de íons ortogonal à zona de reflexão, e pelo próprio refletrão, conforme *Figura 8*.



**Figura 8:** Representação do espectrómetro de massa do tipo tempo de voo refletor; direção do feixe iônico antes de impulso de extração segundo o eixo xx e após impulso de extração segundo eixo yy [15].

### 3.1.2.1 Guia de iões

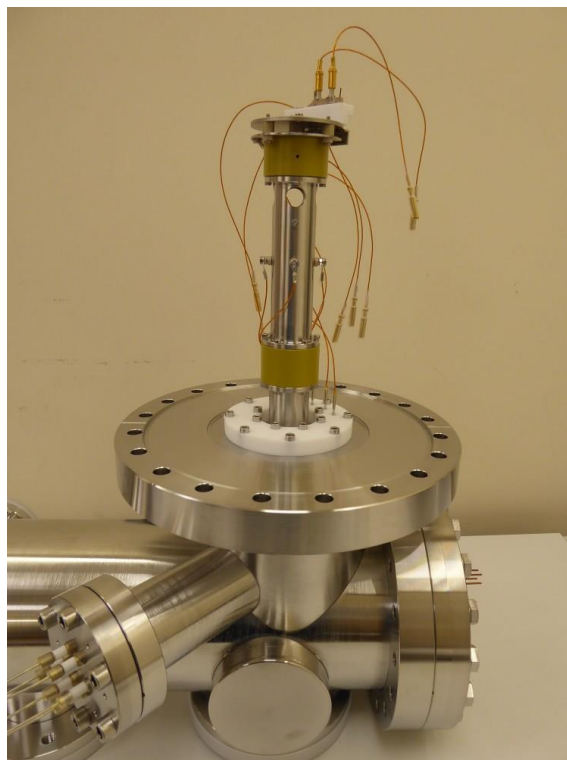
Após extração e focalização dos iões formados na zona de interação do TEM, estes entram no tubo de guia de iões. Este guia de iões, conforme o nome indica, guia e direciona o feixe de iões desde a saída do TEM até à zona de extração do refletor do tempo de voo.

O guia de iões é composto por um conjunto de eletrodos de focalização e colimação do feixe iônico. Por sua vez, o conjunto de eletrodos é formado por um eletrodo de extração, situado imediatamente na entrada do guia de iões *T.Extract*; quatro defletores segundo as direções x e y *Deflectores* (*T.X* e *T.Y*); um eletrodo de controlo de feixe iónico *T.Back*; e um eletrodo de focalização *Lent.T*. Todos os eletrodos são de potencial controlável, sendo apenas o eletrodo *Lent.T* de potencial fixo, definido pelo fabricante. O eletrodo *T.Back* é uma lente com ligação externa ao sistema, permitindo a monitorização da corrente de iões que chegam ao tempo de voo.

No dimensionamento e fabrico do equipamento foram definidos os limites de aplicabilidade de potenciais nas lentes, tais como, quais os potenciais aplicados na medição de resultados, segundo a *Tabela 2*:

Nome	Valor (v)	Mínimo (v)	Máximo (v)
FFR	1899	-	-
FFR	1899	-	-
Inter	1043	978,0	1115
Retard	1098	1000	1170
X defl	1921	1825	1937
Ydefl	1927	1850	1958
Rear	1580	-	-
Front	1878	-	-
T.lens	103,6	-	-
T.extract	9,400	5,073	26,56
Reflect	40,00	-	-
TX defl	26,25	5,073	26,56
TY defl	26,34	5,073	26,56

**Tabela 2:** Tabela descritiva dos valores aplicados nas lentes para as medições e os seus limites de aplicabilidade.



**Figura 9:** Guia de iões construído para LCAM/FCT-UNL

Na *Figura 9*, pode observar-se o guia de iões implementado à entrada do *ToF* com as dimensões 232 mm de comprimento, acoplado a uma flange CF160.

Por forma a garantir uma extração ótima dos iões que chegam ao refletor considera-se necessário que o ângulo  $\theta$  seja muito próximo de 90°. Deste modo, e para um impulso de extração de iões de ~400 V, é necessário que a energia cinética dos iões que chegam ao refletor seja de cerca de  $\pm 4\text{eV}$  (para iões positivos ou negativos), de acordo com a *equação 3.1*.

Os iões, à entrada do refletor são acelerados ortogonalmente com um impulso de extração de 400 V. Desta forma foi definida a energia dos iões que garanta um ângulo de saída dos mesmos após extração, próximo de 90°, para que a totalidade de iões formada entre corretamente no refletor ortogonal. O ângulo entre a direção- $x$  e o eixo de voo à entrada do refletor é dado por:[15]

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{\vartheta_{tof}}{\vartheta_{feixe}} \right) \quad (3.1)$$

Onde  $\vartheta_{feixe}$  e  $\vartheta_{tof}$  são a energia cinética do feixe iónico à chegada à zona de extração do refletor e a tensão de aceleração do impulso, respetivamente.[15] Para os valores de 4eV de energia cinética do feixe de iões e para uma tensão de extração de ~400 V, o ângulo de entrada dos iões no refletor é  $\theta \approx 89^\circ$ . O feixe de iões é acelerado a ~4 eV através da diferença de potencial entre o *TEM* e o guia de iões.

### 3.1.2.2 Refletor

Conforme descrito anteriormente, um analisador do tipo refletor age como espelho refletor de iões com diferente energia cinética e igual  $m/q$ , focando-os no detetor de acordo com o seu tempo de voo. Desta forma, iões com diferente energia cinética, mas com a mesma razão massa/carga, são coletadas no detetor ao mesmo tempo, tendo percorrido distâncias diferentes. Neste caso, foi implementado um refletor com 290 mm de comprimento de zona livre de campo; com dois elétrodos deflectores de orientação de feixe *XDefl* e *YDefl*; e um terceiro elétrodo, também de orientação do feixe, *Inter*. Os potenciais destes elétrodos devem ser ajustados com o objetivo de orientar o feixe de iões até ao detetor.

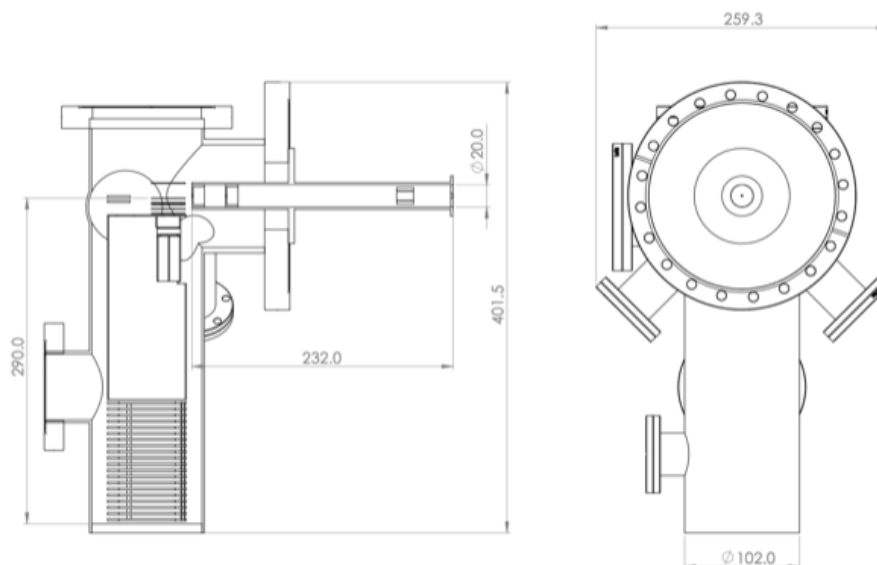


Por aplicação de um potencial ao longo de todos os elétrodos do refletor é possível controlar quanto tempo os iões pulsados permanecem dentro do refletor, otimizando desta forma a resolução em massa. Esta é uma grande funcionalidade do refletor: conseguir compensar o tempo de voo dos iões dependente das variações de posição dos iões na zona de extração do tempo de voo, assim como compensar a diferença de energia cinética entre iões de igual razão  $m/q$ . Quando o impulso de extração é aplicado, iões em diferentes posições adquirem energia cinética diferente. Iões com uma maior energia cinética levam menos tempo a atravessar a zona livre de campo do *ToF*, mas levam mais tempo a completar o trajeto desde que entram no refletor até que chegam ao detetor, pois, estes penetram mais fundo os espelhos deflectores antes de serem forçados a focalizarem para o detetor. Se estes dois efeitos forem compensados, o tempo de voo total torna-se independente da posição de cada ião assim que entra no *ToF*, com isto, pode concluir-se que desta forma a resolução em massa é maximizada. [15][1][14]



**Figura 10:** Analisador do tipo tempo de voo refletor. Zona superior constituída por conjunto elétrodos concêntricos, zona refletor.

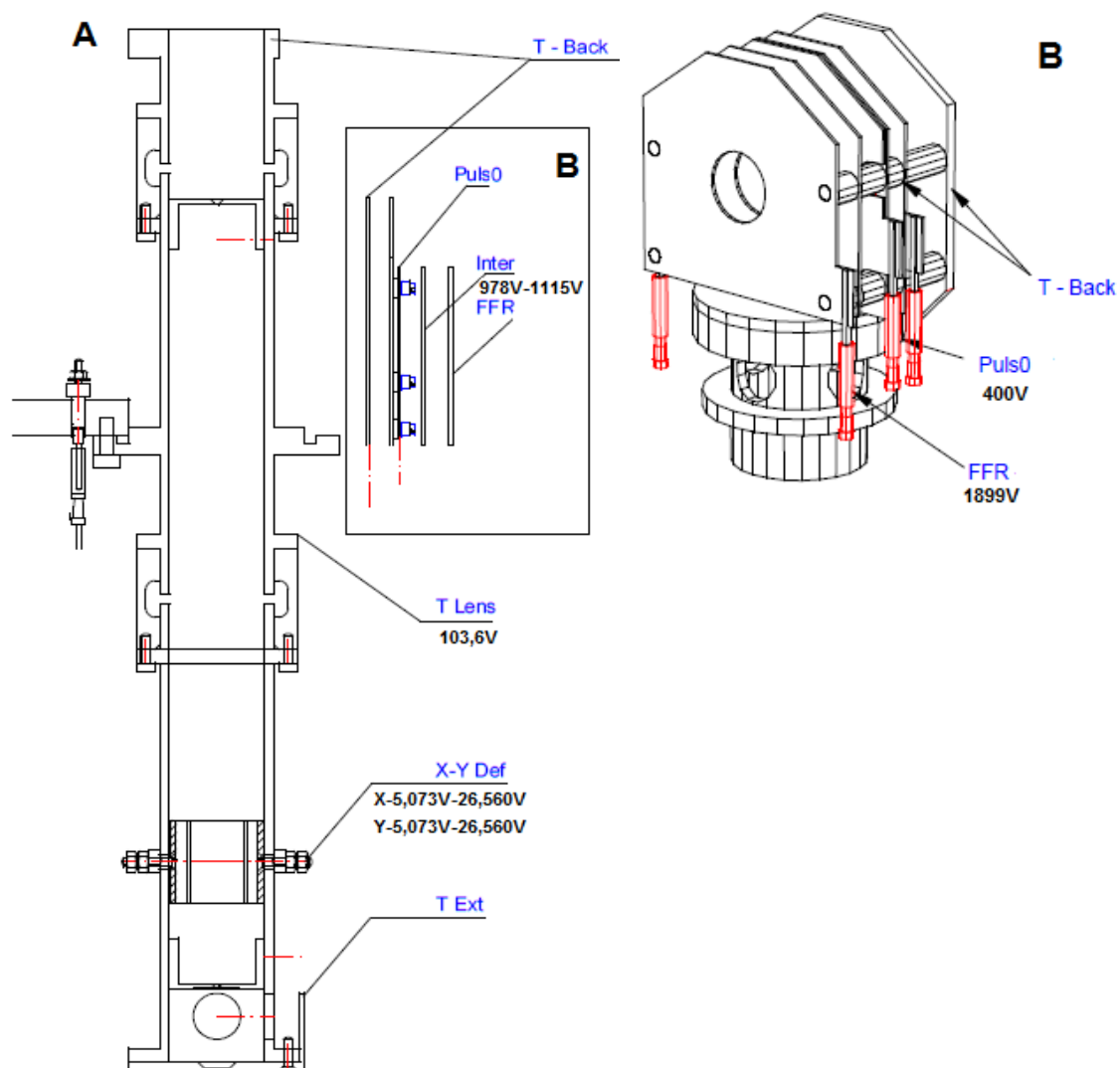
Na *Figura 11*, representa um esquema do espectrômetro de massa descrito, segundo duas vistas, frontal e lateral (corte). Dimensões representadas em milímetros.



**Figura 11:** Dimensões (em mm) externas e internas do espectrômetro de massa do tipo tempo de voo implementado.

### **3.1.2.3 Otimização dos Potenciais do espectrômetro de massa**

Como retratado anteriormente, o percurso dos iões, desde a zona de extração até ao detetor, está sujeito a diferentes potenciais. Os iões formados na zona de colisão do *TEM* são direccionados para o guia de iões, onde são aplicados os primeiros potenciais de colimação e focalização (*T.Ext.* e *T.X Defl/TY Defl*; *Figura 12*) No caso em que o feixe de iões é estreito, estes potenciais serão usados para corrigir pequenos desalinhamentos entre a fonte de iões e o primeiro elemento de transferência ótica (*T.Lens*). Para acomodar o *ToF* à fonte de iões foi implementado pelo fabricante, um guia de iões mais comprido que o habitual para este tipo de sistemas. Logo, foi necessário a introdução de umas lentes de focalização (*T.Lens*), de potencial fixo, para diminuir a dispersão esférica criada quando o percurso iónico é comprido.



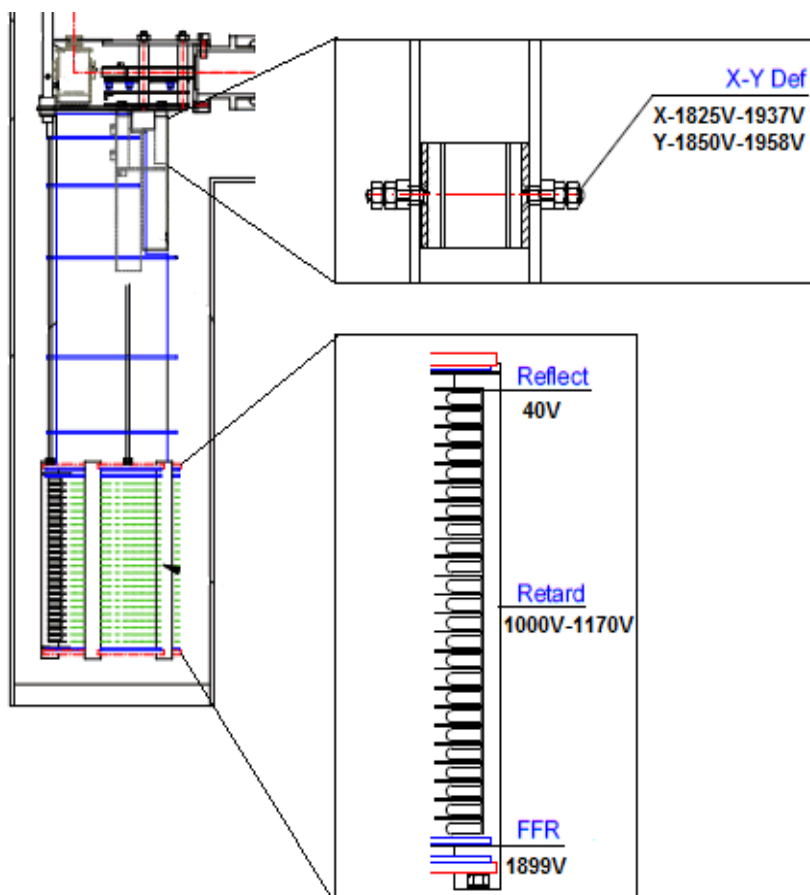
**Figura 12:** Desenhos do guia de iões desde o eléctrodo T EXT até ao eléctrodo TBACK (A); pormenor da zona terminal do guia de iões com detalhe dos eléctrodos do impulso e tback (B), indicação dos respectivos potenciais aplicados em cada eléctrodo em Volt.

No final do guia de iões, na zona de impulso, está colocado um eléctrodo *T.Back* onde o potencial aplicado é igual ao potencial das restantes lentes fixas do *ToF*. Esta lente, como todas as lentes fixas, está à terra para evitar qualquer distorção no feixe de iões conforme passa por um conjunto de eléctrodos cilíndricos. A ligação desta (*T.Back*) é feita externamente para fornecer possibilidade de medir a corrente de iões no interior do guia de iões. No eléctrodo *impulso* é aplicado dado o impulso de extração de entrada no refletrão (~400 V). Após o eléctrodo *impulso* o eléctrodo *FFR* evita a dispersão do feixe iónico e controla o mesmo no interior do refletrão (*Figura 12*), obrigando a passar através das lentes deflectoras (*Figura 13*).

O percurso iônico atinge a zona de reflexão (*Figura 13*), onde o feixe volta a ser colimado e focalizado. (*XDefl/YDefl* e *Inter*) É importante ter em conta que a melhor otimização para o elétrodo *Inter* só é encontrado quando os potenciais aplicados às lentes *XDefl* e *YDefl* estejam perto do ótimo.

À entrada das lentes de deflexão, o potencial *reflect* é primeiro elétrodo da zona de reflexão. Este potencial é fixo e o seu valor é de 40 V. Este valor foi otimizado pelo fabricante e encontrado com valor ótimo durante o processo de desenvolvimento e fabrico do espectrómetro de massa.

O potencial *retard* aplicado nas lentes defletoras do refletrão é um potencial de extrema importância. Tem como objetivo aplicar potenciais de retardo nas lentes do refletrão de modo que os iões com a mesma razão  $m/q$ , mas energia cinética diferente realizem diferentes percursos, mas sejam detetados ao mesmo tempo. Se este efeito for respeitado aquando do ajuste do *retard*, existirá um balanço no tempo de voo total o que, maximiza a resolução em massa.



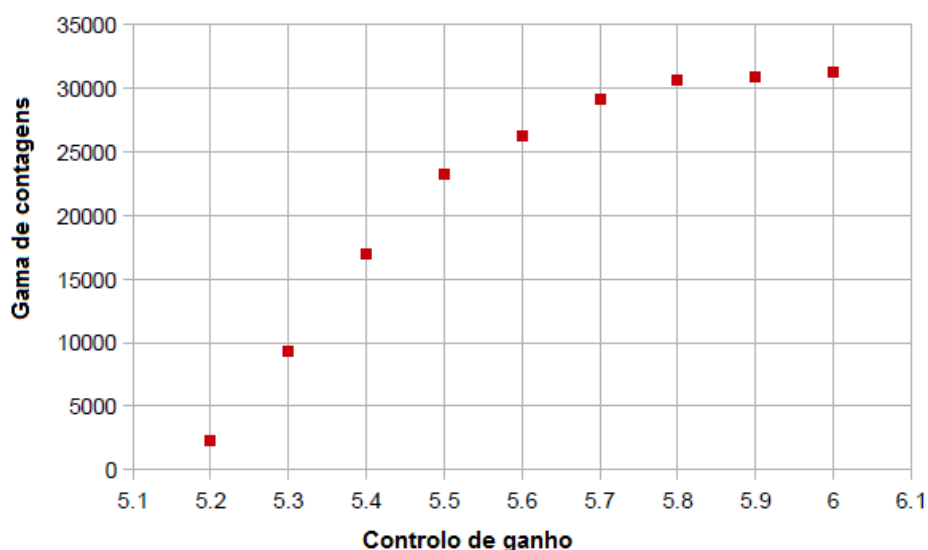
**Figura 13:** Esquema da zona de refletrão. Em cima zona de focalização em baixo lentes de reflexão.

### 3.1.2.4 Detecção e Amplificação

Após o percurso percorrido pelos iões no analisador do tipo tempo de voo, estes são coletados, sendo o sinal iónico convertido em tensão que posteriormente é amplificado, tornando deste modo a possível análise.

O sistema de detecção dos iões formados é composto por um detetor do tipo microcanal (*MCP*). O *MCP* é formado por dois pratos com 18 mm de diâmetro, constituídos por microcanais revestidos por  $\text{SiO}_2$ . Este detetor funciona como multiplicador de eletrões para fins de amplificação do sinal iónico. Do ponto de vista físico, é um processo geralmente denominado por emissão de eletrões secundários.

No presente caso, por cada ião que chega ao *MCP*, são produzidos  $4 \times 10^6$  eletrões à saída do mesmo. As tensões aplicadas no *MCP* são definidas por dois potenciais *Rear* e *Front* ao qual correspondem as tensões 1580 V e 1878 V respetivamente (*Tabela 2*).



**Figura 14:** Contagens de output em função do ganho do detetor, MCP

À saída do MCP está acoplado um pré-amplificador, constituído por um comparador que origina impulsos de saída em sinal digital. Como medida de proteção, na entrada do amplificador, foi implementado um díodo para rápida recuperação de excessivos sinais de entrada, que ocorrem durante a aquisição experimental.

O amplificador incorpora polarização e filtro de alta tensão, servindo as mesmas para definir as tensões do detetor, adequado para a deteção de iões positivos e

negativos. Podemos, desta forma, expor todas as vantagens da utilização deste tipo de amplificadores: alta rapidez de funcionamento ( $<1,5 \text{ ns}$ ), ótima operacionalidade, tanto em modo analógico como em modo digital, elevado ganho (20x em estágio analógico e para limites de  $30\text{mV}$  o comparador providencia mais 23x de ganho, tendo assim um ganho total de 460x), possível uso de cabos coaxiais com resistência  $50\Omega$ , com diferentes entradas para detecção de iões positivos e negativos.

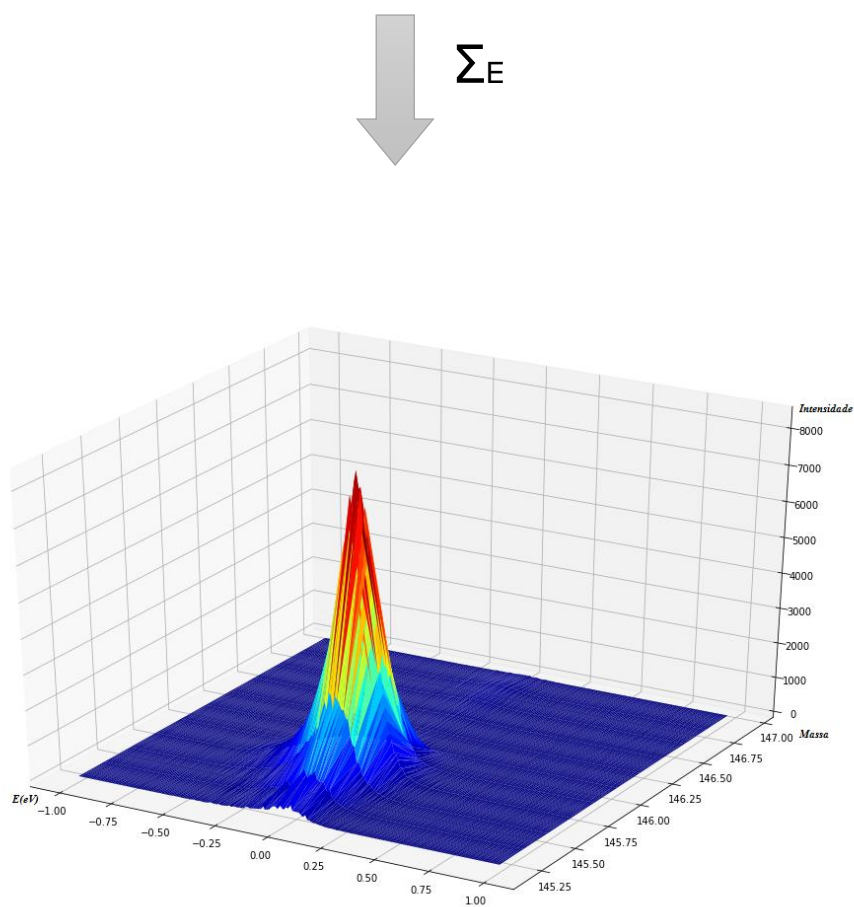
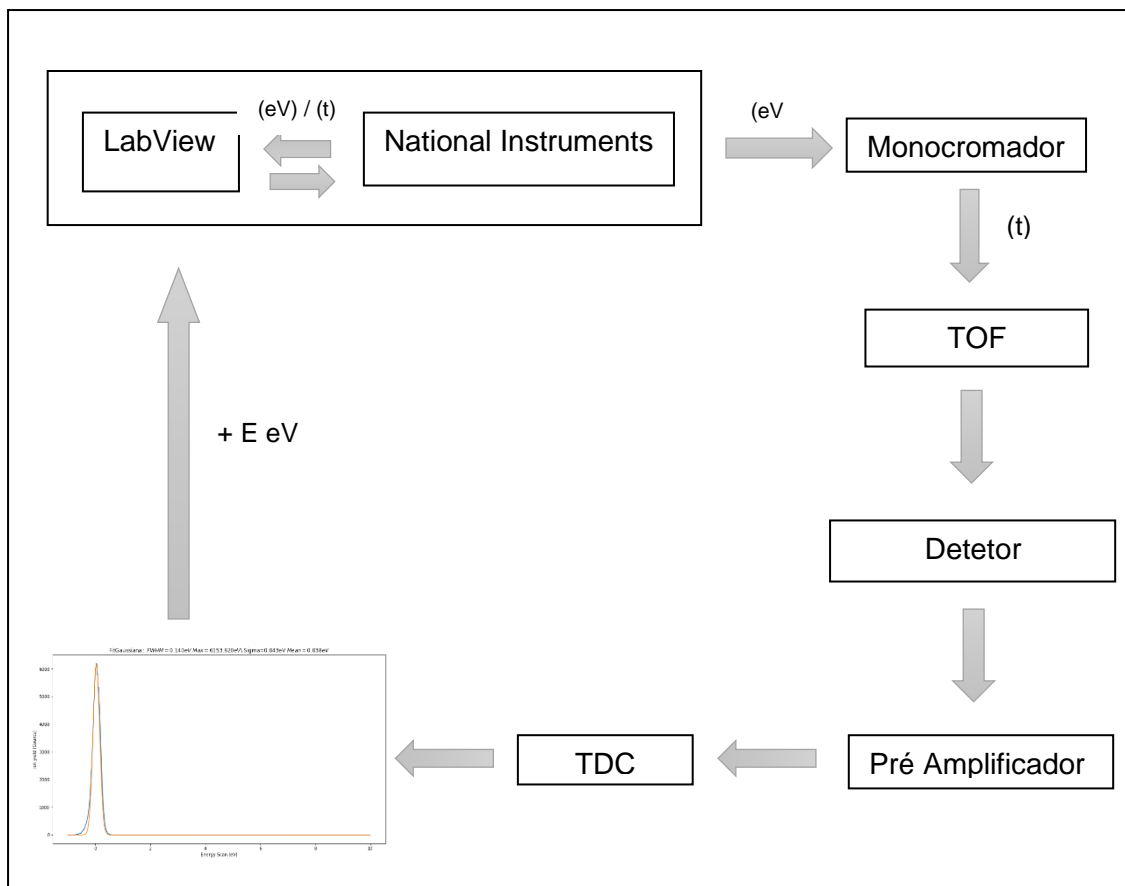
Para aquisição e tratamento de resultados, foi desenvolvido um sistema de aquisição de dados, programado em *Labview*, capaz de captar um espectro de massa para cada passo de energia. A interface do *software* é composta por diversos campos de introdução de dados, permitindo ao utilizador definir os parâmetros associados à medição desejada. Esses parâmetros são: a energia do eletrão, a gama de energia inicial e final, o incremento de energia entre cada espectro de massa, a gama de massa mínima e máxima, o tempo de aquisição (tempo por incremento de energia), o número de execuções, o sinal de *start* do conversor de tempo digital (*TDC*), e, por fim, os parâmetros de calibração  $Cb$  e  $t_0$ , necessários para a conversão de tempo em razão massa/carga. A interface permite a realização deste processo de captação de espectro de massa repetidamente, em passos e tempo definidos pelo utilizador, ou seja, capaz de fazer rampeamentos em energia e converter o tempo de voo de cada ião formado em razão massa/carga:

$$m/q = \left( \frac{\text{tempo} - t_0}{Cb} \right)^2 \quad (3.2)$$

Em que  $Cb$  e  $t_0$  são constantes obtidas através de uma função de calibração em pontos conhecidos.

A interação entre o programa de aquisição e o analisador de massa é conseguido através de uma unidade *TDC*. O controlo do *TDC* é possível através da possibilidade de programar com a ligação dinâmica a bibliotecas (*DLL*), habilitando todas as capacidades do *TDC* necessárias para um maior aproveitamento do sistema. Desta forma, torna-se possível guardar todos os ficheiros de espectros de massa e obter um espectro resultante do rampeamento em energia, incrementando todos os dados obtidos em cada energia (**E**) com o espectro do passo anterior. Este incremento de energia foi tipicamente, sendo definido pelo utilizador, na ordem de  $0,01 \text{ eV}$  a  $0,1 \text{ eV}$ .

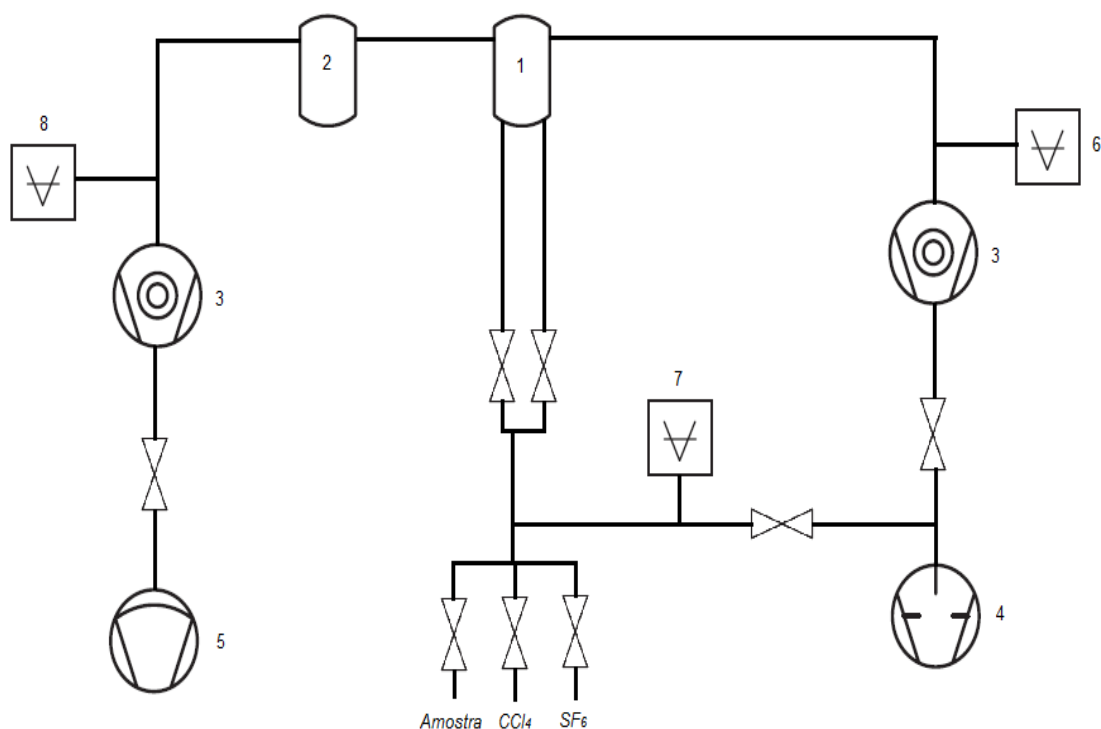
O esquema representado na *Figura 15*, descreve o processo de construção de cada espectro através da aquisição de dados.



**Figura 15:** Espectro 3D do rampeamento para  $SF_6^-$ . Eixo abcissas representa energia em eV; eixo das ordenadas representa  $m/q$ ; eixo zz intensidade de sinal.

### 3.1.2.5 Sistema de Vácuo

Em colisões eletrão-molécula é necessário ter em conta o livre percurso médio dos eletrões (assumindo que as moléculas se entram “paradas” em relação aos eletrões), garantindo que este seja superior às dimensões das câmaras de interação para colisões binárias. Para tal, é necessário trabalhar em regime de alto vácuo, conseguido através de uma bomba turbomolecular do tipo *Pfeiffer Hipace 80* (Velocidade de bombeamento a 67 l/s para  $N_2$ ). Como vácuo primário foi utilizada uma bomba de membrana *Pfeiffer MVP 015-4* (Velocidade de bombeamento a 0.15 l/s). Atingindo-se desta forma uma pressão base na ordem de  $1 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ . A pressão de trabalho após introdução de gás atingida foi de  $1 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ . O sistema de vácuo implementado no equipamento está descrito na *Figura 16*



**Figura 16:** Esquemático do sistema de vácuo: 1-Câmara TEM; 2-Câmara TOF; 3-Bomba Turbomolecular; 4-Bomba Rotatória; 5-Bomba Membrana; 6-Manómetro cabeça mista; 7-Manómetro Pirani; 8-Manómetro Penning;



## 4 Análise e Discussão de Resultados

A interação eletrão-molécula dá origem a vários processos moleculares, como referido no *capítulo 2* da presente dissertação.

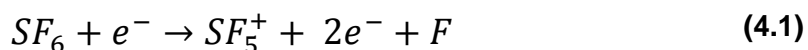
Neste estudo foi analisada, ao nível experimental, a interação de eletrões com SF<sub>6</sub> e CCl<sub>4</sub>. Os resultados obtidos com a implementação do espectrómetro de massa do tipo tempo de voo refletrão, aqui em análise, servem de validação ao funcionamento geral de todo o equipamento experimental.

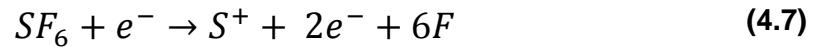
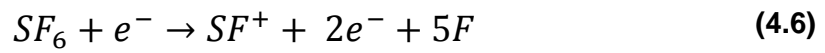
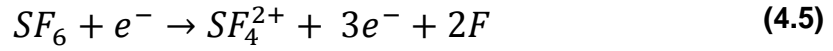
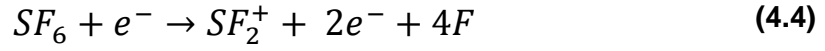
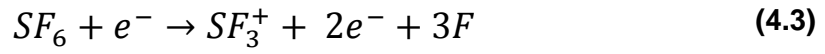
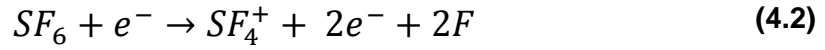
Os alvos moleculares foram escolhidos de acordo com as suas propriedades enquanto espécies calibrantes, quer em processos de captura eletrónica dissociativa, quer de ionização. Ainda no processo de ionização eletrónica foi utilizado o árgon como espécie de calibração em energia.

### 4.1 Ionização dissociativa

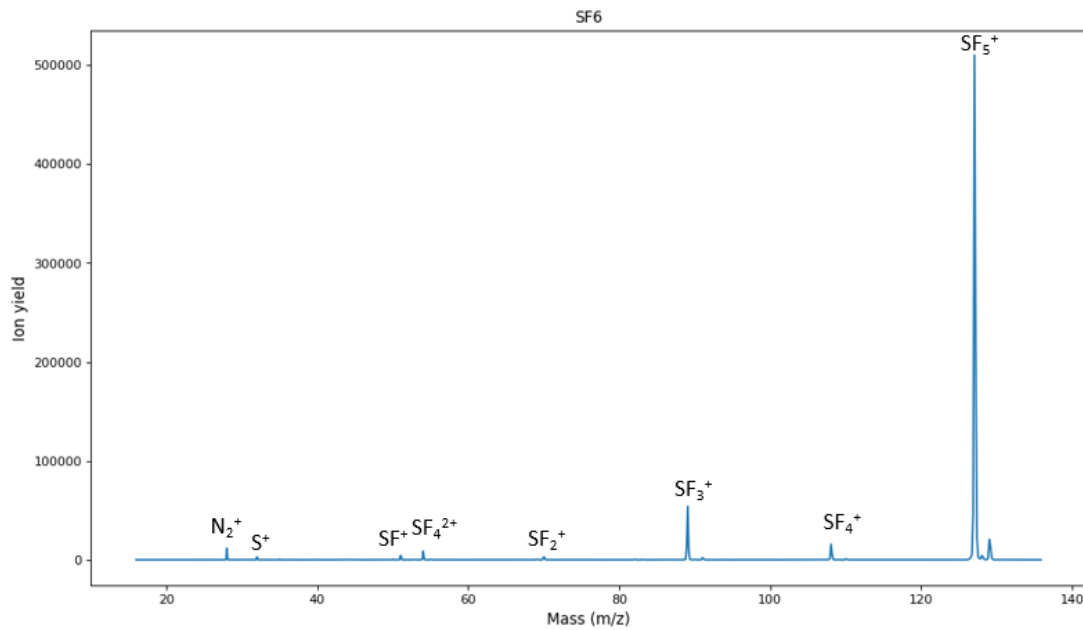
O máximo da secção eficaz de ionização da generalidade de todos compostos varia entre 50 e 100 eV de energia de eletrões incidentes [15], sendo genericamente usado o valor de 70 eV para processos de ionização eletrónica [22]. Deste modo, os estudos de ionização eletrónica reportados nesta dissertação foram realizados a 70 eV. O espectrómetro de massa opera em modo negativo, devido ao facto de ser necessária a aplicação de potenciais de refletrão com sinal contrário à carga dos iões que é pretendido analisar.

O primeiro composto a ser estudado foi o hexafluoreto de enxofre, SF<sub>6</sub>. Nesse estudo procedeu-se à interação eletrónica e extraíram-se os iões positivos resultantes dessa interação. Os processos de fragmentação desse composto, através de eletrões acelerados a 70 eV, encontram-se resumidos nas reações 4.1 a 4.7.[23]





A *Figura 17* representa o espectro de massa adquirido por interação de elétrons acelerados a 70 eV.



**Figura 17:** Espectro de massa de ionização de interação de elétrons acelerados a 70 eV com SF<sub>6</sub>.

Através de uma análise detalhada do espectro de massa, apresentado no gráfico anterior, observa-se que o ião com maior intensidade é o SF<sub>5</sub><sup>+</sup>, resultante da ruptura da ligação S-F. Na *Tabela 3*, estão listados os iões formados, ordenados de forma

decrecente da sua intensidade relativa. Estas intensidades foram calculadas atribuindo 100% ao ião  $SF_5^+$ , sendo as intensidades dos restantes iões calculados relativamente ao ião  $SF_5^+$ .

<b>ião</b>	<b>Intensidade Relativa (%)</b>
$SF_5^+$	100
$SF_3^+$	10,58
$SF_4^+$	3,08
$N_2^+$	2,26
$SF_4^{2+}$	1,71
$SF^+$	0,84
$S^+$	0,55
$SF_2^+$	0,54

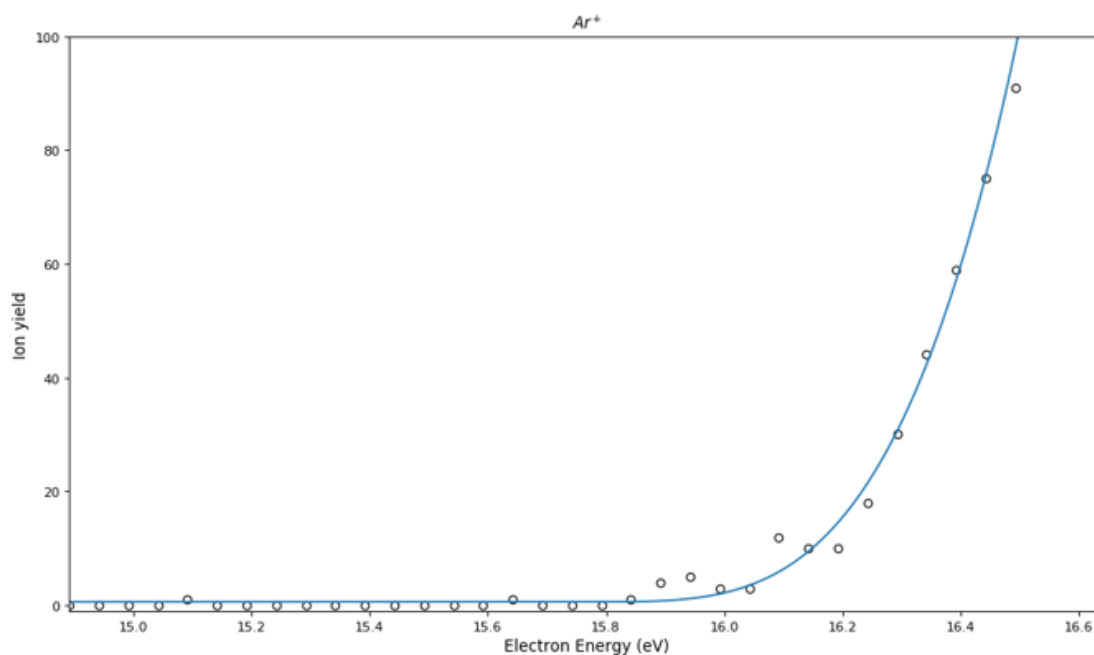
**Tabela 3:** Intensidades Relativas dos iões formados por interação de eletrões acelerados a 70 eV com  $SF_6$

Para os iões acima descritos foram determinadas as energias de aparecimento. As energias de aparecimento foram determinadas experimentalmente por varrimento de energia entre 10 e 30 eV, com passos de 0,01 eV, adquirindo espectros de massa em cada ponto.

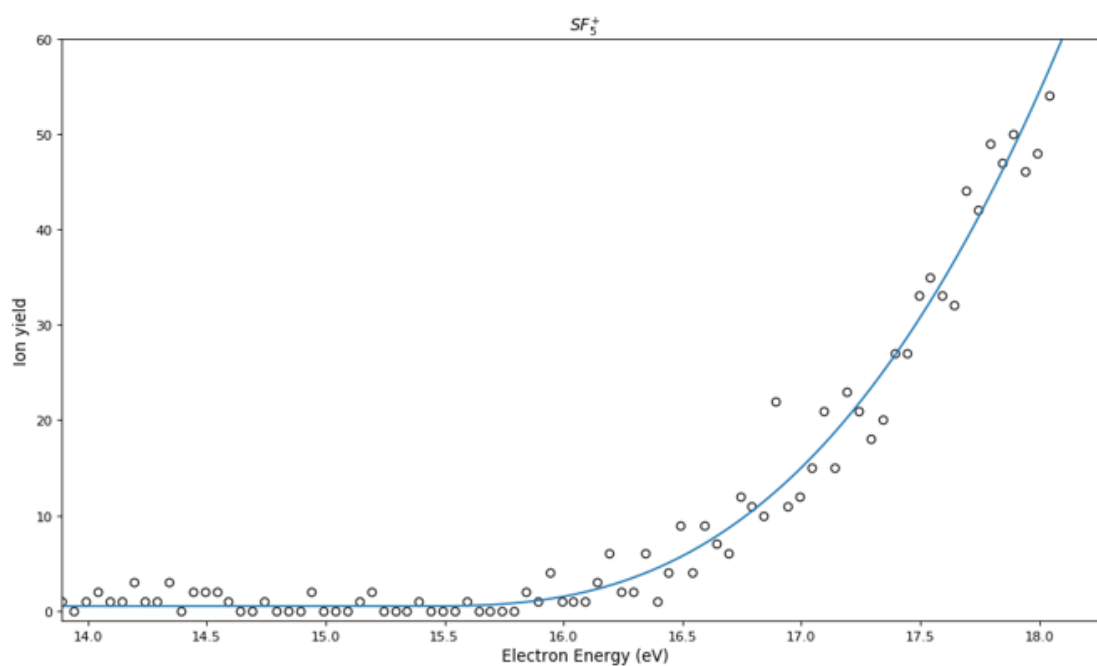
A *Figura 19* representa o espectro de aparecimento determinado experimentalmente, usado para determinar a energia de aparecimento do referido ião. A energia do feixe de eletrões foi calibrada através da determinação experimental do limiar de ionização do árgon (*Figura 18*). O ajuste exponencial implementado foi o conhecido [24] modelo matemático de *Wannier* (4.8).

$$f(E) = \begin{cases} b + a(E - AE)^d & E \geq AE \\ b & E < AE \end{cases} \quad (4.8)$$

onde  $b$  representa o sinal de fundo experimental de espectro. De acordo com os parâmetros  $a$  e  $d$  foi aplicada uma evolução exponencial aos dados experimentais, sendo  $E$  a energia de eletrões incidentes e  $AE$  a energia de aparecimento de um dado ião.[25]



**Figura 18:** Varrimento em energia entre 14,6 e 16,16 eV e respectivo ajuste do tipo *Wannier*.



**Figura 19:** Energia de aparecimento  $SF_5^+$  resultante da interação de elétrons acelerados a 70 eV com  $SF_6$

Os resultados obtidos através do ajuste de *Wannier* foram comparados com os valores teóricos obtidos por diversos autores, enumerados abaixo, estando em boa concordância.

Através desta análise comparativa dos valores experimentais com os valores de referência, reportados na literatura (*Tabela 4* e *Tabela 5*), foi possível concluir que os valores obtidos estão em perfeito acordo com os mesmos. Desta forma, foi possível demonstrar, por um lado, a precisão do ajuste, por outro, o bom funcionamento do equipamento experimental em modo positivo.

Energia medida do limiar de aparecimento para Ar <sup>+</sup> (eV)	Energia esperada do limiar de aparecimento para Ar <sup>+</sup> (eV)
15.76 ± 0,06	15.763 (K.Weitzel,1994)[26]
	15.760 (Lide,1992)[27]
	15.760 (Kelly, 1987)[28]
	15.82 (Wetzel, 1987)[29]

**Tabela 4:** Determinação experimental da energia de ionização de Ar<sup>+</sup> coluna da esquerda e comparação com valores experimentais reportados na literatura, coluna direita.

Energia medida do limiar de aparecimento para SF <sub>5</sub> <sup>+</sup> (eV)	Energia esperada do limiar de aparecimento para SF <sub>5</sub> <sup>+</sup> (eV)
15.42 ± 0,18	15.3 ± 0.2 (Sasanuma, 1979)[30]
	14.62 ± 0.09 (Babcock, 1981)[31]
	16.2 ± 0.2 (Pullen, 1976)[32]
	15.32 ± 0.04 (Mitzuke, 1990)[33]

**Tabela 5:** Limiar aparecimento do SF<sub>5</sub><sup>+</sup> obtido experimentalmente, coluna da esquerda, comparado com o valor experimental reportado na literatura, coluna da direita.

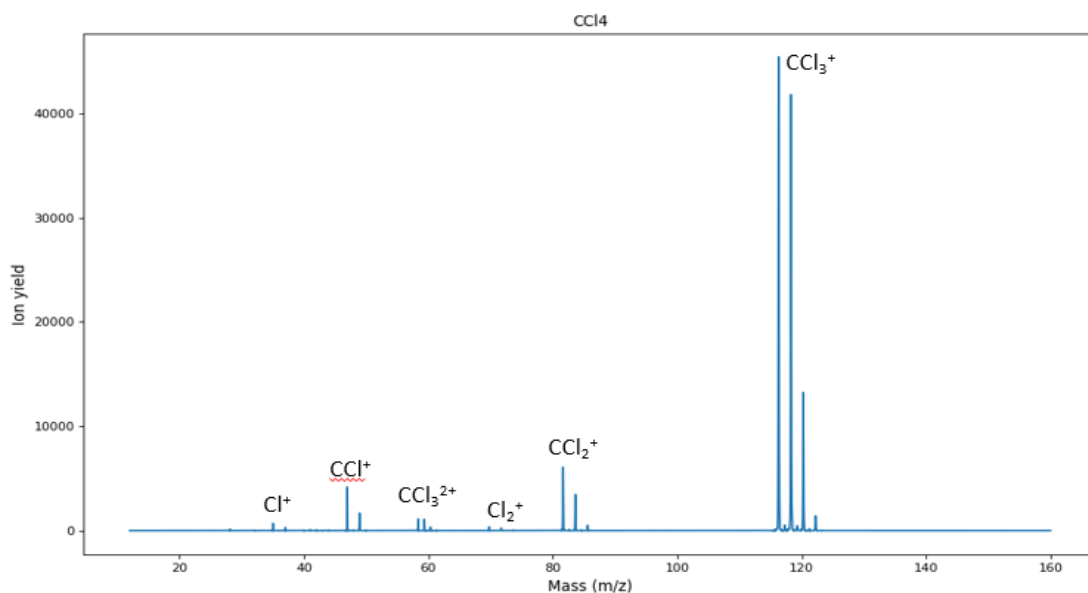
Para todos os fragmentos catiónicos observados foi determinada experimentalmente, a energia de aparecimento. Os valores obtidos encontram-se sumarizados na *Tabela 6*. Todos os catiões formados apresentam energias de aparecimento próximas dos valores de referência, reportados na literatura.

lão	Energia Aparecimento (eV)	Referência (eV)
$SF_5^+$	$15,42 \pm 0,18$	15,32 [33]
$SF_4^+$	$19,12 \pm 0,14$	18,44 [34]
$SF_3^+$	$19,60 \pm 0,18$	19,60 [32]
$SF_2^+$	$27,87 \pm 0,16$	27,50 [34]
$SF^+$	$31,58 \pm 0,05$	30,50 [34]

**Tabela 6:** Energias de Aparecimento para os iões formados a partir da interação eletrônica com  $SF_6$  com referências bibliográficas. *Os gráficos do ajuste, para os restantes iões encontram-se em anexo. (Anexos A; B; C; D)*

As incertezas foram determinadas tendo em consideração a incerteza estatística do ajuste. Esta incerteza foi calculada pela raiz quadrada da diagonal da matriz da covariância.

Adicionalmente foi estudada a interação de eletrões acelerados a 70 eV com  $CCl_4$ , obtendo-se o espectro de massa representado na *Figura 20*.



**Figura 20:** Espectro de massa de ionização de interação de eletrões acelerados a 70 eV com  $CCl_4$ .

O espectro obtido foi comparado com o reportado por *B. Lindsay et al.* [21]. Através da análise detalhada do espectro de massa, acima representado, observa-se que o ião com maior intensidade é o  $CCl_3^+$ . O ião com razão m/q de 58,5 é identificado

como sendo ião  $CCl_3^{2+}$ , sendo assim o único catião que não se encontra reportado no *NIST (National Institute of Standards and Technology)*. O segundo ião mais intenso, com intensidade relativa de 13,4, é atribuído ao ião  $CCl_2^+$ , seguido do ião  $CCl^+$  com intensidade relativa de cerca de 10%. Os iões  $Cl_2^+$  e o  $Cl^+$  são produzidos com baixa intensidade, sendo esta abaixo de 2%.

A *Tabela 7* sumariza os iões formados neste processo, ordenados de forma decrescente quanto à sua intensidade relativa. Estas intensidades foram calculadas atribuindo 100% ao ião  $CCl_3^+$ , sendo os demais relativos a este.

ião	Intensidade relativa (%)
$CCl_3^+$	100
$CCl_2^+$	13,4
$CCl^+$	9,2
$CCl_3^{2+}$	2,4
$Cl^+$	1,5
$Cl_2^+$	0,8

**Tabela 7:** Intensidades Relativas dos iões formados por interação de elétrons acelerados a 70 eV com  $CCl_4$ .

## 4.2 Captura eletrónica dissociativa

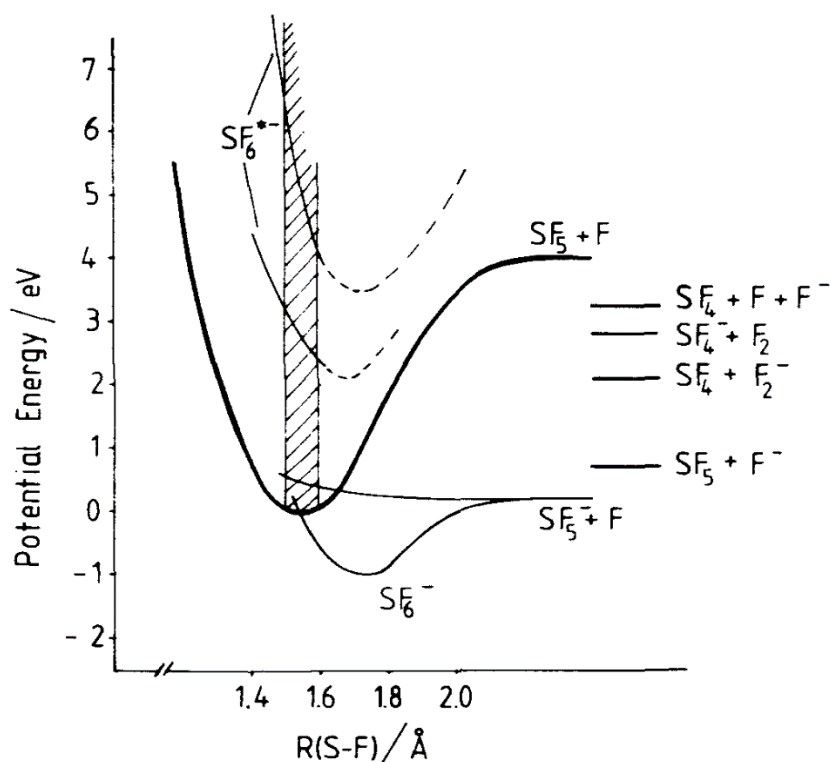
Como descrito anteriormente, a captura eletrónica dissociativa é um dos processos com maior incidência em interações eletrónicas.[17] Inversamente à formação de iões positivos, para os iões negativos foi utilizado espectrómetro de massa em modo positivo, para que a tensão das lentes e do impulso seja inverso à carga dos iões estudados.

Após a otimização de todos os elétrodos do *TEM*, procedeu-se à interação de elétrons (<10 eV) com os compostos em análise ( $SF_6$  e  $CCl_4$ ), por forma a obter um feixe de elétrons com elevada resolução em energia.

O processo de captura eletrónica descrito no *capítulo 2* nas equações 2.5, 2.6, é aplicado à interação de elétrons com  $SF_6$ , resultando em:



Desta maneira pode afirmar-se a mesma relação para a formação de  $SF_5^-$ . Por analogia pode concluir-se a formação dos restantes iões:

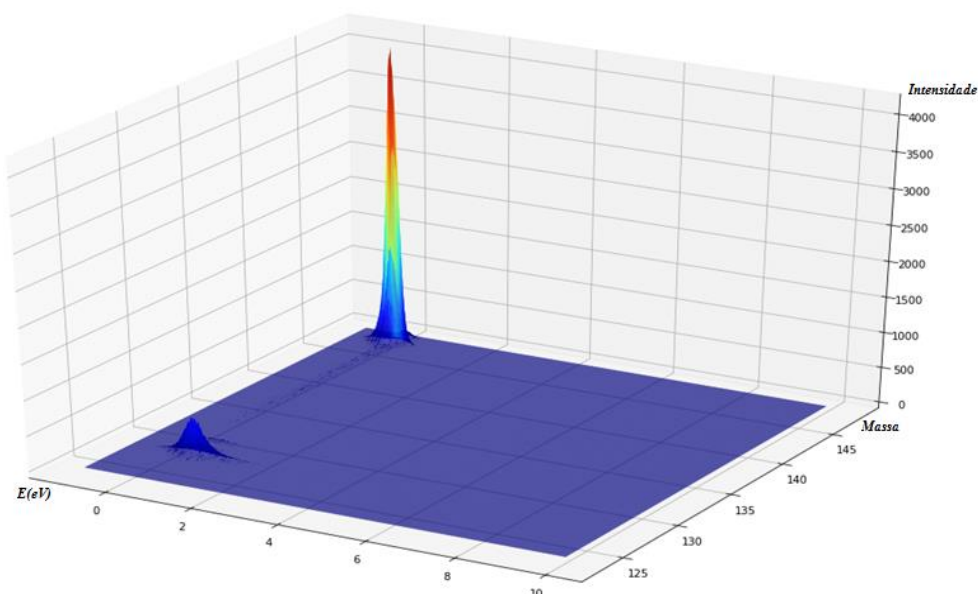


**Figura 21:** Curvas potencial para a molécula  $SF_6$ [10]

Na *Figura 21* encontram-se representadas as curvas de energia de potencial para o  $SF_6$ . Através da análise das curvas de energia potencial, é possível atribuir-se a formação de  $SF_6^-$  ao processo de captura eletrónica por uma orbital a  $\sim 0$  eV. A intensidade de formação do ião em função da energia de eletrão incidente pode ser representada pelo princípio de reflexão.

Na *Figura 22*, está representada a intensidade de sinal obtida para a formação do ião  $SF_6^-$ .





**Figura 22:** Espectro de  $m/q$  entre 125 e 150 u.m.a. em função de varrimento em energia de 0 a 10 eV em função da intensidade de iões

A forma estreita da gaussiana deve-se à captura do eletrão na orbital correspondente à curva do anião. Esta última cruza o estado fundamental à esquerda do ponto central da região de *Franck-Condon*. Entre este ponto de cruzamento e o limite esquerdo da região de *Franck-Condon*, existe a possibilidade de captura de eletrão, dando origem, deste modo, a um pico estreito centrado a  $\sim 0$  eV. A mesma análise é feita para os restantes fragmentos aniónicos em função da energia dos eletrões incidentes.

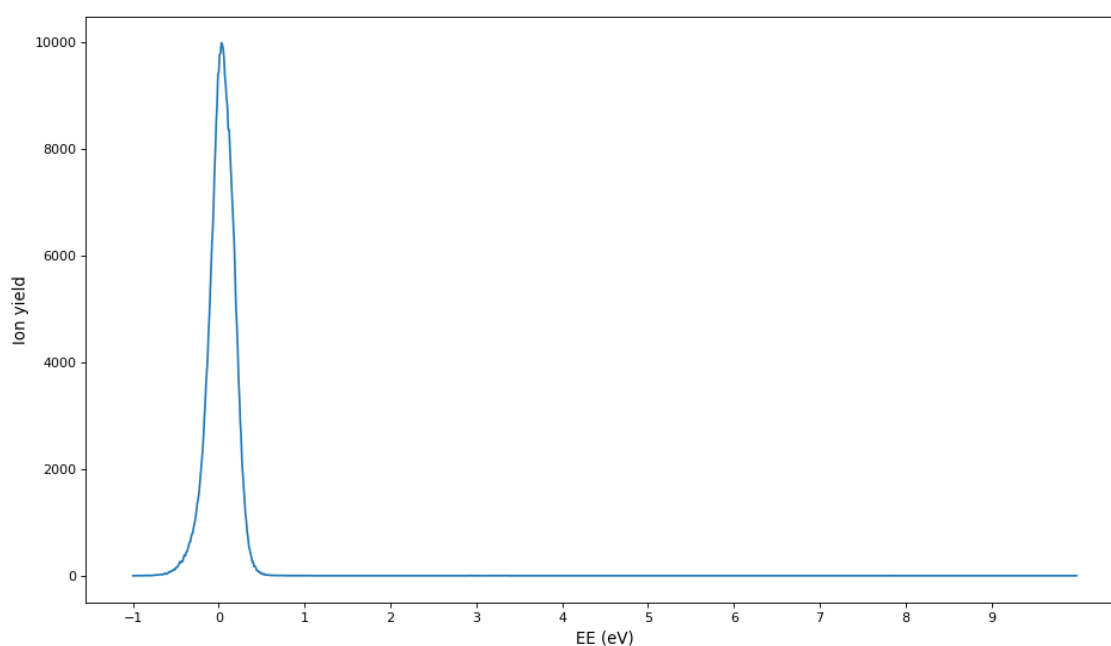
Tendo em conta as energias de formação dos restantes iões, de acordo com os dados experimentais retirados para esta dissertação, verifica-se que  $SF_5^-$  forma-se a 0,5 eV e  $SF_4^-$  forma-se a 5,2 eV.

Em referência à *Figura 22*, salienta-se que a mesma representa um espectro em energia entre 0 e 10 eV, para uma relação massa-carga ( $m/q$ ) de 125 u.m.a. a 150 u.m.a. Através da análise do gráfico obtido, é possível observar a formação do anião  $m/q$  146 u.m.a.,  $SF_6^-$ , com uma forma gaussiana (tridimensional) com intensidade máxima centrada a  $\sim 0$  eV. Em razão  $m/q$  125, observa-se a ressonância associada ao anião  $m/q$  125 u.m.a.  $SF_5^-$ , formado a 0,5 eV. A razão das intensidades destas ressonâncias é de  $\sim 10,6\%$  a uma energia de feixe a  $\sim 0$  eV. Christophorou *et al.*[36] obteve uma razão de  $\sim 10\%$ , correspondente a uma resolução de 130 meV.

Os resultados experimentais apresentados nesta dissertação, foram obtidos com uma resolução superior ( $\sim 160$  meV). Deste modo, é possível afirmar que os dados se encontram de acordo com o referenciado na literatura.

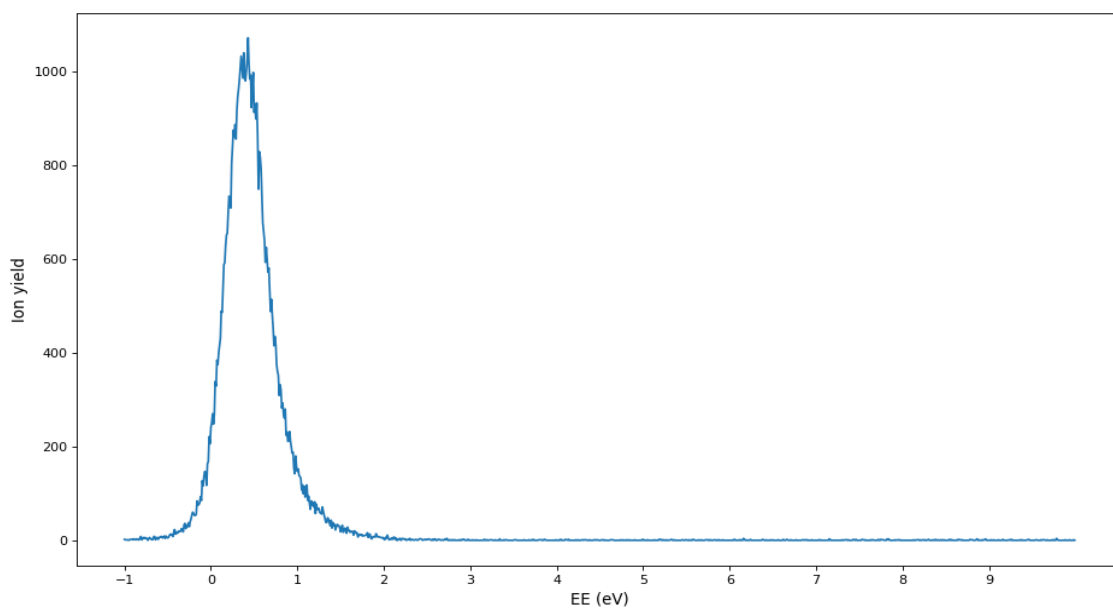
Ainda de acordo com a *Figura 22*, é possível extrair os espectros correspondentes a uma razão massa carga precisa,  $m/q$  146 ou  $m/q$  125, em função da energia de elétrons incidentes. Deste modo, obteve-se um espectro bidimensional de energia de elétrons incidentes em função da intensidade de iões formados.

Assim, a *Figura 23*, representa o varrimento em energia de elétrons incidentes para a razão  $m/q$  146,  $SF_6^-$ :



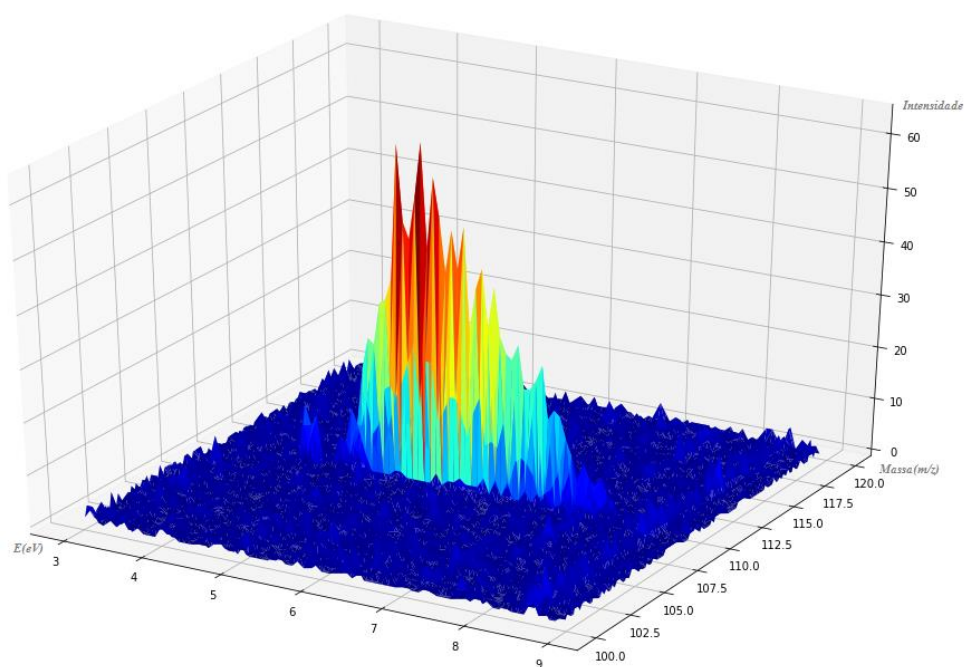
**Figura 23:** Gráfico da intensidade de  $SF_6$  medido por captura eletrônica dissociativa em função da energia (de 0 eV a 10 eV) para a massa 146, onde foi obtida uma resolução de  $\sim 160$  meV.

A *Figura 24* abaixo, representa o espectro em energia de elétrons incidentes em função da intensidade de iões  $SF_5^-$ ,  $m/q$  125 u.m.a. Estes iões são formados por captura eletrônica dissociativa com a quebra de uma ligação  $S-F$ .



**Figura 24:** Gráfico da intensidade de  $SF_5$  por captura eletrônica dissociativa em função da energia (de 0 eV a 10 eV) para a massa 127.

Apesar da secção eficaz de captura eletrônica dissociativa ser baixa para a formação de  $SF_4^-$   $m/q$  108, o referido ião foi observado.



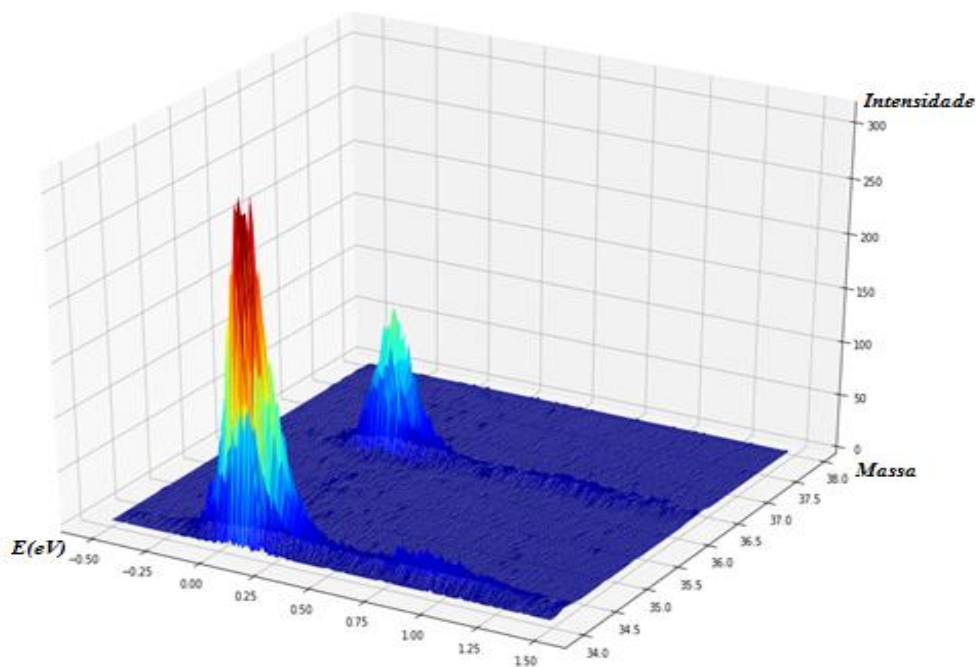
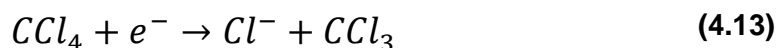
**Figura 25:** Gráfico 3D scan em energia para a formação de  $SF_4^-$ . Scan feito de 3 eV a 9 eV

A *Figura 25* representa o espectro tridimensional para este ião. A formação deste ião por captura eletrónica dissociativa ocorre através de uma larga ressonância e centrada a ~5,4 eV.

O mesmo ião é formado pela rutura de duas ligações S-F, tendo como produtos dois radicais F ou uma molécula de F<sub>2</sub>, conforme representado na equação 4.11 e 4.12.

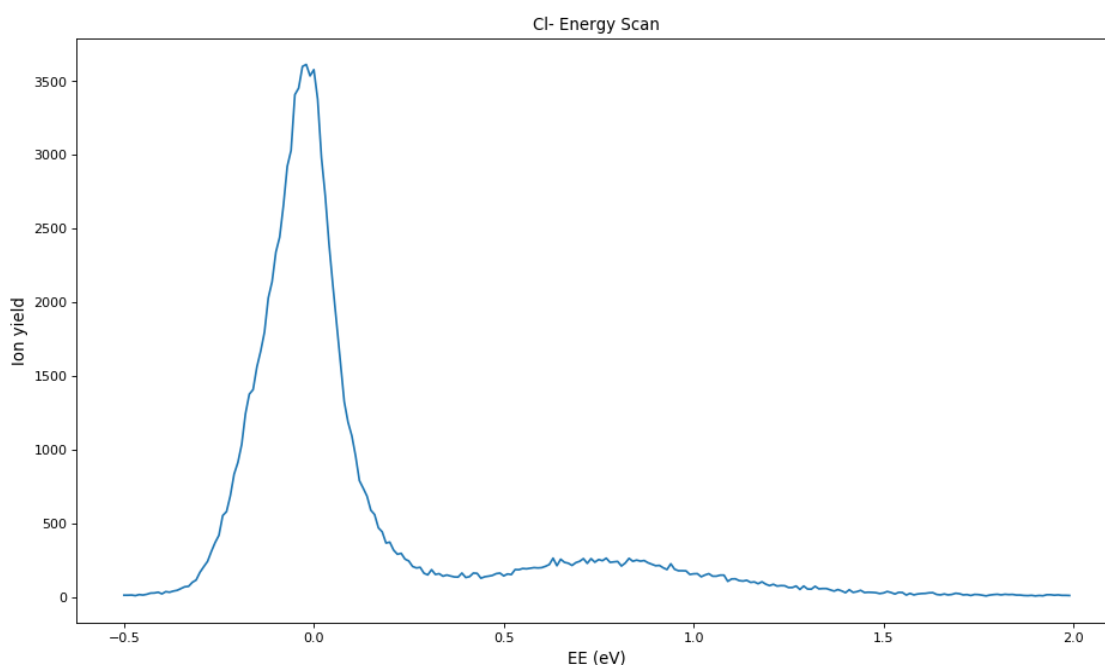


O tetracloreto de carbono, CCl<sub>4</sub>, foi igualmente estudado por captura eletrónica dissociativa. O CCl<sub>4</sub> é amplamente usado em processos de CED, como composto de calibração, devido à elevada secção eficaz de formação do anião Cl<sup>-</sup>, a uma energia de 0 eV. O processo de CED no CCl<sub>4</sub> com formação do anião Cl<sup>-</sup> pode ser descrito pela seguinte equação:



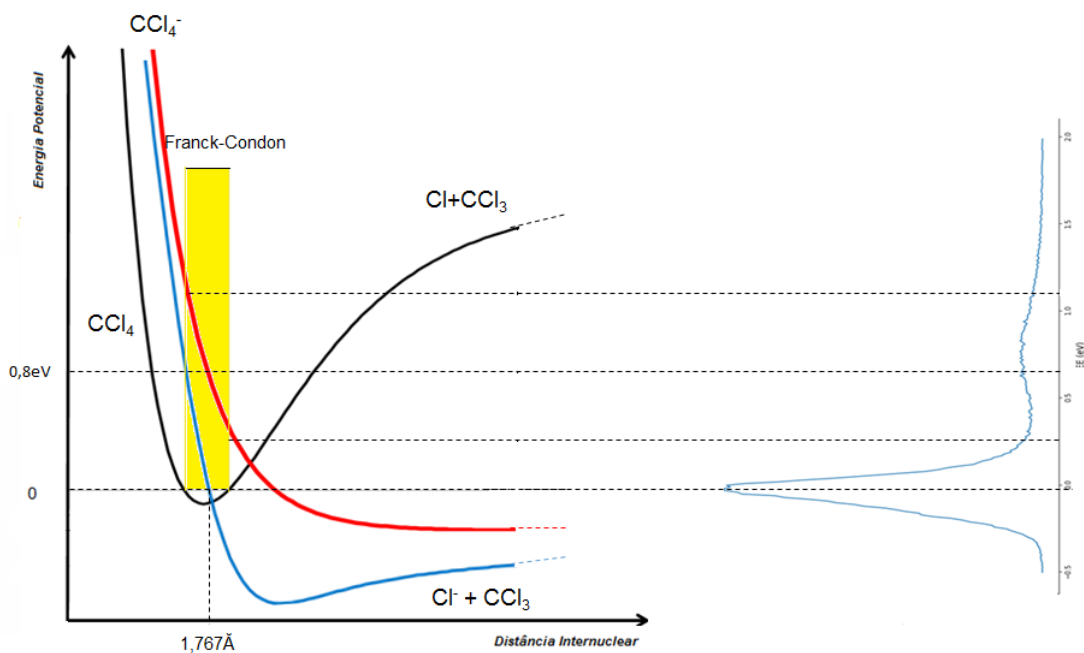
**Figura 26:** Gráfico 3D de energia em função da massa, em função da intensidade para o scan de energia do CCl<sub>4</sub>.

Assim como no caso do anterior gás calibrante,  $SF_6$ , foi similarmemente realizado um espectro de razão massa carga em função de energia de elétrons incidentes em função da intensidade de iões, tendo em conta o gás  $CCl_4$ , como se observa no gráfico da *Figura 26*. Por meio da análise deste espectro, foi possível identificar dois picos semelhantes, com intensidades numa razão de 3 para 1, correspondendo à formação de  $Cl^-$ . Estes picos correspondem à formação de  $Cl_{35}^-$  e  $Cl_{37}^-$ . Para uma análise mais detalhada, extraiu-se um varrimento em energia para a razão massa carga do  $Cl^-$  (relação  $m/q$  35), representado na *Figura 27*. Este anião forma-se na quebra de uma ligação  $C - Cl$ .



**Figura 27:** Gráfico do scan em energia do  $CCl_4$  para a massa 35. Scan feito de 0 eV a 2 eV, onde foi obtido uma resolução de 200 meV.

Através da análise do espectro acima, observam-se duas ressonâncias a energias de ~0 eV e de 0,8 eV. Os canais de dissociação correspondentes a estas duas ressonâncias podem ser explicados pelas curvas de energia potencial. Na *Figura 28*, estão representadas as curvas de energia potencial para a formação do  $Cl^-$  a partir de  $CCl_4$ .



**Figura 28:** Curvas de Potencial para o gás  $\text{CCl}_4$  e o respetivo gráfico pelo princípio de reflexão. À esquerda as curvas de potencial teóricas e à direita pelo princípio de reflexão temos os picos experimentais para o composto em estudo.

A estrutura centrada a  $\sim 0 \text{ eV}$  é formada através da captura do eletrão numa orbital *LUMO* (curva a azul), cuja curva de energia potencial correspondente cruza o estado fundamental da molécula neutra, sensivelmente na distância de equilíbrio. Este tipo de cruzamento, tal como o verificado na formação de  $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$ , leva, pelo princípio de reflexão na região de *Franck-Condon*, à formação de uma estrutura centrada a  $0 \text{ eV}$ .

A estrutura centrada a  $0,8 \text{ eV}$  é explicada pela captura de eletrão numa *LUMO* superior (curva a vermelho na *Figura 28*).

## 5 Determinação de resolução em energia

A resolução em energia consiste num parâmetro que avalia a dispersão do feixe para uma dada energia. A utilização de um *TEM* tem como objetivo fundamental a obtenção de um feixe monoenergético. Deste modo, do ponto de vista experimental, para que exista precisão na interpretação e compreensão dos processos de interação elétron-molécula, é necessário que se atinja a melhor resolução possível, nomeadamente para energias próximas de 0 eV. Para isso, os potenciais dos elétrodo do *TEM* foram otimizados de forma a garantir um compromisso entre a intensidade de iões formados e a resolução em energia do feixe eletrónico.

O método de determinação da resolução em energia usado é determinado pela largura a meia altura (*FWHM*) do fragmento formado a 0 eV, i. e.  $SF_6$  e o anião  $Cl^-$  a partir de  $CCl_4$ . Através da largura a meia altura do da dependência em energia, foi possível concluir que a resolução em energia para o caso do  $SF_6$  é de  $\sim 160$  meV, medindo a largura a meia altura desta gaussiana, uma vez que o intervalo energético é o mais pequeno observado em processos de captura eletrónica dissociativa.

Para o caso da introdução do gás de calibração  $CCl_4$ , para processos de captura eletrónica dissociativa, a razão entre a altura do pico máximo a 0 eV e o pico de 0,8 eV é considerada dependente da qualidade do feixe de eletrões. Em trabalho experimental realizado previamente para uma resolução em energia de cerca de 60 meV (*FWHM*), esta razão está cerca de 1% acima (1,2-1,5%). Contudo, naqueles em que a resolução em energia encontrada de cerca de 20 meV (*FWHM*), essa proporção era de cerca de 0,3%. [37]

Através dos dados retirados durante o processo elaborado, base desta dissertação, no caso do  $CCl_4$  observou-se que, a partir de uma resolução de 200 meV, foi obtida uma razão de cerca de 5,7%, em acordo com o reportado na literatura.

Apesar dos valores de resolução em energia apresentados nos resultados acima descritos estarem entre  $\sim 150$  meV e 200 meV, o melhor valor de otimização atingido para resolução em energia do feixe de eletrões foi de 120 meV.





## 6 Conclusões e trabalho futuro

Através do trabalho descrito na presente dissertação foi possível alcançar a implementação e otimização de um analisador de massa do tipo tempo de voo refletor ortogonal, a instalar em equipamento experimental, acoplado a um monocromador trocoidal de elétrons, no Laboratório de Colisões Atômicas e Moleculares do CEFITEC.

Após a montagem do analisador de massa do tipo tempo de voo refletor, foram verificados os valores de todos os potenciais de alimentação dos diferentes eletrodos, bem como o impulso de extração dos íons positivos e negativos, assim como o sinal à saída do pré-amplificador.

Durante a execução do trabalho proposto, foram estudados processos de interação elétron-molécula para os gases de calibração  $SF_6$  e  $CCL_4$ . Assim, no âmbito da presente dissertação, foram estudados processos de ionização dissociativa por interação de elétrons a 70 eV, tendo sido verificados os valores das energias de aparecimento de formação de fragmentos positivos, conforme os valores de referência.

Adicionalmente, procedeu-se ao estudo de captura eletrônica dissociativa para os gases calibrantes  $SF_6$  e  $CCL_4$ . A formação de  $SF_6^-$  a ~0 eV e de  $SF_5^-$  a ~0,5 eV foi verificada, tal como o aparecimento do fragmento  $SF_4^-$  a ~5,2 eV. Em relação ao  $CCL_4$ , verificou-se a formação de  $Cl^-$  a ~0 eV e a ~0,8 eV.

Os valores de energia coletados, por captura eletrônica dissociativa para os gases calibrantes, têm como principal objetivo a calibração em energia, i.e., cada espectro de energia para uma nova molécula em estudo, tem de ser calibrado de forma a se poder saber o valor real em energia.

Conforme proposto, foi determinada a resolução em energia do feixe eletrônico, alcançando o melhor valor de 120 meV, ao longo do processo de otimização, tendo os resultados apresentados nesta dissertação sido obtido com uma resolução em energia de ~160 meV.

Em termos de trabalho futuro, e tendo em conta as dificuldades encontradas ao longo do estudo efetuado para a execução desta dissertação, existe todo o interesse na continuação do mesmo; bem como na otimização da resolução dos potenciômetros aplicados às lentes do TEM; implementação de um controlador de caudal, para controlo

de gás na câmara, e, assim, garantir a estabilidade das pressões de trabalho durante as aquisições; habilitar a capacidade de controlo remoto ao implementar controlos digitais; otimização do equipamento através de *machine-learning*.

No seguimento da implementação e otimização do espectrómetro de massa, foi também estudado o composto de refrigeração R134a  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ [38]. Estes resultados apesar de não fazerem parte integrante desta dissertação, foram publicados em revista científica de circulação internacional avaliada por pares: Journal of American Society for Mass Spectrometry (capa de artigo em anexo (E)).

## 7 Bibliografia

- [1] A. G. Marshall and C. L. Hendrickson, "High-Resolution Mass Spectrometers," *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 1, no. 1, pp. 579–599, 2008.
- [2] R. Barrios, P. Skurski, and J. Simons, "Mechanism for damage to DNA by low-energy electrons," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 33, pp. 7991–7994, 2002.
- [3] I. Utke, P. Hoffmann, and J. Melngailis, "Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication," *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 26, no. 4, p. 1197, 2008.
- [4] O. Ingólfsson, *Low-Energy Electrons: Fundamentals and Applications*, First. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2019.
- [5] S. Ptasińska, S. Denifl, V. Grill, T. D. Märk, E. Illenberger, and P. Scheier, "Bond- and site-selective loss of H- from pyrimidine bases," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 9, pp. 1–4, 2005.
- [6] S. Denifl *et al.*, "Electron attachment to 5-chloro uracil," *J. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 9, pp. 4107–4114, 2003.
- [7] H. Abdoul-Carime, M. A. Huels, E. Illenberger, and L. Sanche, "Formation of negative ions from gas phase halo-uracils by low-energy (0-18 eV) electron impact," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 228, no. 2–3, pp. 703–716, 2003.
- [8] S. Engmann, M. Stano, P. Papp, M. J. Brunger, Š. Matejčík, and O. Ingólfsson, "Absolute cross sections for dissociative electron attachment and dissociative ionization of cobalt tricarbonyl nitrosyl in the energy range from 0 eV to 140 eV," *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 4, pp. 0–7, 2013.
- [9] C. Dass, "Fundamentals of Contemporary," *J Am Soc Mass Spectrom*, vol. 18, pp. R1–R2, 2007.
- [10] E. Illenberger and J. Momigny, *Gaseous Molecular Ions*, 1st ed. New York: Springer-Verlag New York, 1992.
- [11] E. de Hoffmann e V. Stroobant, *Mass Spectrometry Principles and Applications Third Edition*, vol. 29, no. 6. 2007.
- [12] A. Jakimska, A. Kot-Wasik, and J. Namieśnik, "The Current State-of-the-Art in the Determination of Pharmaceutical Residues in Environmental Matrices Using Hyphenated Techniques," *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 44, no. 3, pp. 277–298, 2014.
- [13] P. Sulzer *et al.*, "A proton transfer reaction-quadrupole interface time-of-flight mass spectrometer (PTR-QiTOF): High speed due to extreme sensitivity," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 368, pp. 1–5, 2014.
- [14] A. Rebelo, "Implementação de um espectrómetro de massa do tipo tempo de voo reflectrão," FCT-UNL, 2015.
- [15] A. L. Burlingame, J. O. Whitney, and D. H. Russell, *Mass Spectrometry*, vol. 56, no. 5. 1984.
- [16] I. Del Mar Photonics, "Microchannel Plate Imaging Detector MCP-GPS-46/2-CF6." [Online].

Available:

[http://www.dmp Photonics.com/MCP\\_MCPIImageIntensifiers/MCPGPS462CF6.htm](http://www.dmp Photonics.com/MCP_MCPIImageIntensifiers/MCPGPS462CF6.htm).

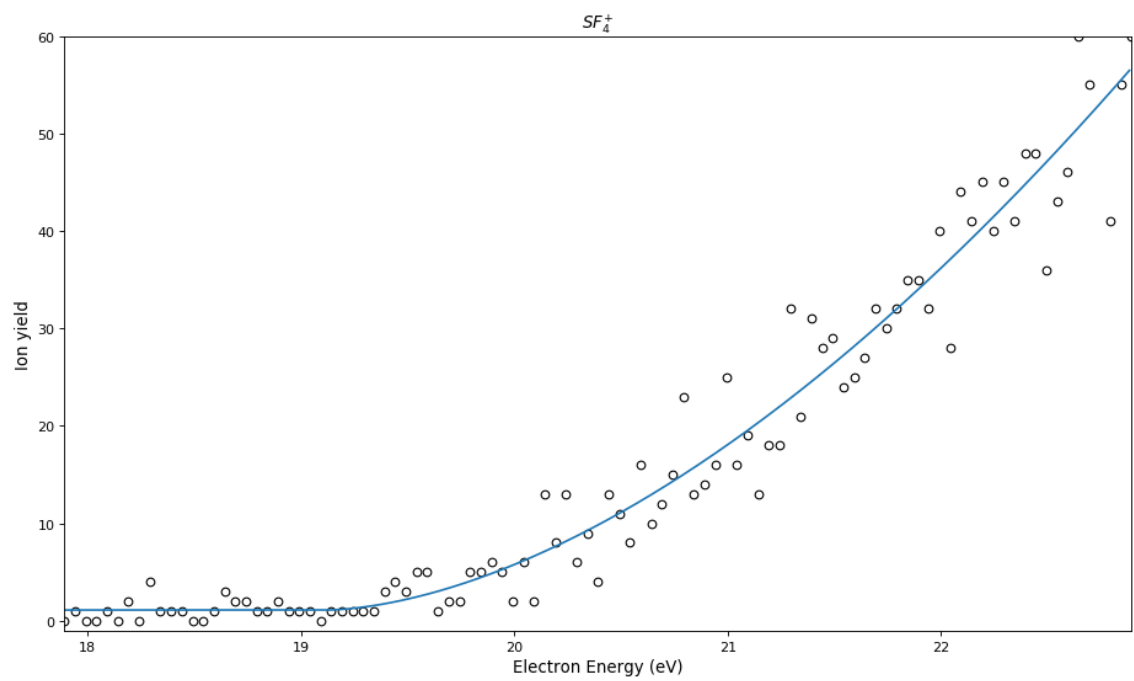
[Accessed: 12-Mar-2021].

- [17] R. M. Thorman, T. P. Ragesh Kumar, D. Howard Fairbrother, and O. Ingólfsson, "The role of low-energy electrons in focused electron beam induced deposition: Four case studies of representative precursors," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 1, pp. 1904–1926, 2015.
- [18] V. G. Voinov *et al.*, "A resonant electron capture time-of-flight MS with trochoidal electron monochromator," *Anal. Chem.*, vol. 75, no. 13, pp. 3001–3009, 2003.
- [19] K. Graupner, T. A. Field, and L. Feketeova, "Dissociative electron attachment to the unstable carbon monosulfide molecule CS," *New J. Phys.*, vol. 8, pp. 1–19, 2006.
- [20] C. Brígido, "Montagem do monocromador trocoidal de electrões," FCT-UNL, 2019.
- [21] R. A. F. Rodrigues, "Desenho de sistema de aquisição de dados para aparelho de interação electrónica," FCT-UNL, 2019.
- [22] T. D. Mark, "Fundamental aspects of electron impact ionization," *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 45, no. C, pp. 125–145, 1982.
- [23] S. S. Demesh, A. N. Zaviopulo, O. B. Shpenik, and E. Y. Remeta, "Fragment Appearance Energies in Dissociative Ionization of a Sulfur Hexafluoride Molecule by Electron Impact," *Tech. Phys.*, vol. 60, no. 6, pp. 830–838, 2015.
- [24] G. H. Wannier, "The Threshold Law for Single Ionization of," *Phys. Rev.*, vol. 90, no. 5, pp. 817–825, 1953.
- [25] M. C. A. Lopes *et al.*, "Electron impact ionization of R-carvone: I. Mass spectra and appearance energies," *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 456, p. 116395, 2020.
- [26] K. Weitzel, M. Penno, J. Miihnert, and H. Baumgiirtel, "On the role of dissociative ionization in the formation of argon dimer ions," *Z. Phys. D.*, vol. 201, pp. 195–201, 1994.
- [27] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th ed. CRC Press, 2003.
- [28] R. L. Kelly, *Atomic and Ionic Spectrum Lines Below 2000 Angstroms Hydrogen Through Argon*, 1st ed. Tennessee: Oak Ridge National Laboratory Physics Division Controlled Fusion Atomic Data Center, 1982.
- [29] R. C. Wetzel, F. A. Baiocchi, T. R. Hayes, and R. S. Freund, "Absolute cross sections for electron-impact ionization," *Phys. Rev. A*, vol. 35, no. 2, pp. 559–577, 1987.
- [30] M. Sasanuma *et al.*, "Photoionisation of SF<sub>6</sub> in the XUV region," *J. Phys. B Atom. Molec. Phys.*, vol. 12, no. 24, pp. 4057–4063, 1979.
- [31] L. M. Babcock and G. E. Streit, "Ion-molecule reactions of SF<sub>6</sub>: Determination of I.P.( SF<sub>5</sub> ), A.P.(SF<sub>5</sub><sup>+</sup>/SF<sub>6</sub>), and D(SF<sub>5</sub>-F)," *J. Chem. Phys.*, vol. 74, pp. 5700–5706, 1981.
- [32] B.P.Pullen and J.A.D.Stockdale, "DISOCIATIVE IONIZATION OF SF<sub>6</sub> By ELECTRON IMPACT," *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, vol. 19, pp. 35–42, 1976.
- [33] Koichiro Mitsuke, Shinzo Suzuki, T. Imamura, and I. Koyano, "Negativeion mass spectrometric study of ion pair formation in the vacuum," *J. Chem. Phys.*, vol. 92, p. 6556, 1990.
- [34] D. L. Hildenbrand, "Mass spectrometric studies of some gaseous sulfur fluorides," *J. Phys. Chem.*, vol. 77, no. 7, pp. 897–902, 1973.

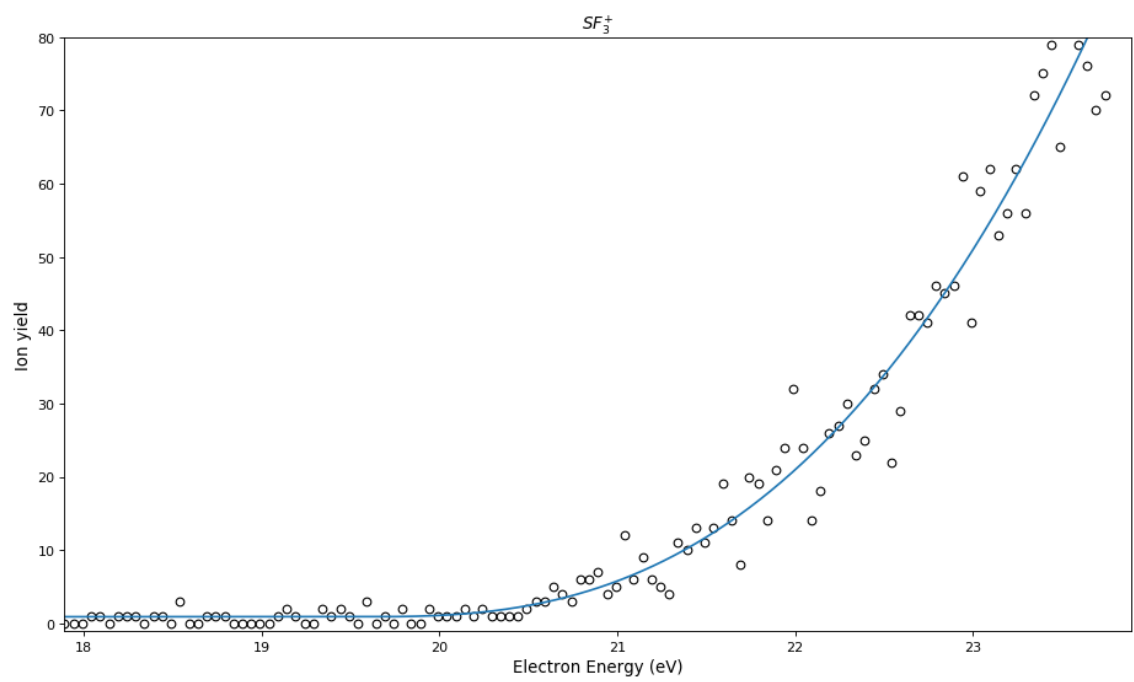
- [35] B. G. Lindsay, K. F. McDonald, W. S. Yu, R. F. Stebbings, and F. B. Yousif, "Electron-impact ionization of CCl<sub>4</sub> and CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>," *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 3, pp. 1350–1356, 2004.
- [36] L. G. Christophorou and J. K. Olthoff, "Electron interactions with CF<sub>3</sub>I," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 29, no. 4, pp. 553–569, 2000.
- [37] S. Matejcek, A. Kiendler, A. Stamatovic, and T. D. Märk, "A crossed beam high resolution study of dissociative electron attachment to CCl<sub>4</sub>," *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 149–150, no. C, pp. 311–319, 1995.
- [38] J. Pereira-da-Silva, R. Rodrigues, J. Ramos *et al.*, "Electron driven reactions in tetrafluoroethane: positive and negative ions formation," *J. Am. Soc. Mass Spectrom. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2021. DOI: 10.1021/jasms.1c00057



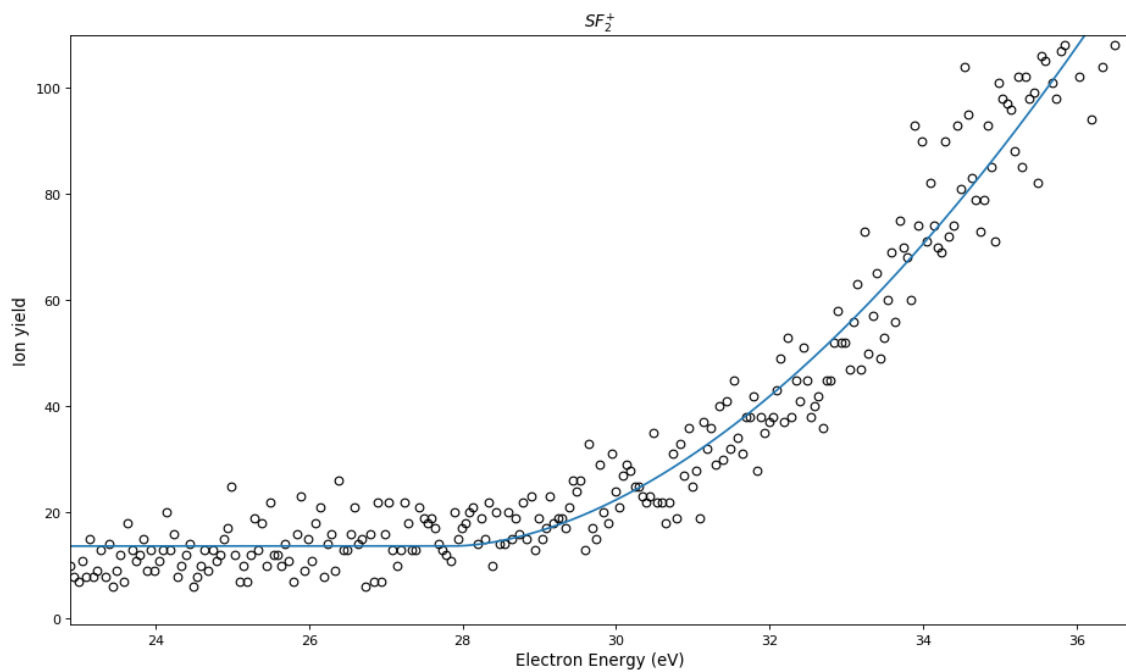
# Anexos



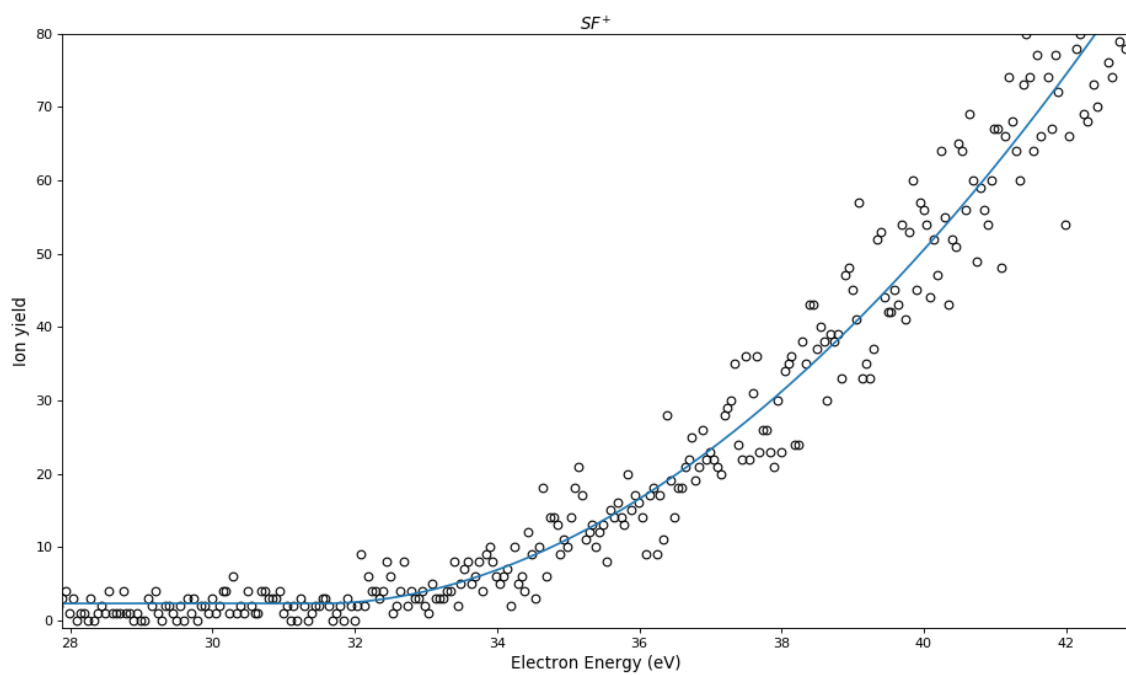
A



B



**C**



**D**



## Electron Driven Reactions in Tetrafluoroethane: Positive and Negative Ion Formation

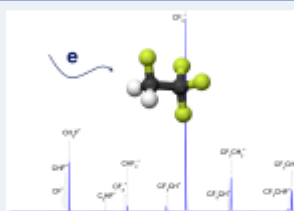
João Pereira-da-Silva, Rodrigo Rodrigues, João Ramos, Carlos Brígido, Alexandru Botnari, Miguel Silvestre, João Almeida, Mónica Mendes, Fábio Zappa, Stephen J. Mullock, João M. M. Araújo, Márcio T. do N. Varella, Lucas M. Cornetta,\* and Filipe Ferreira da Silva\*

Cite This: <https://doi.org/10.1021/jrm.1c00057>

Read Online

ACCESS | Metrics & More | Article Recommendations | Supporting Information

**ABSTRACT:** In the search for alternatives to chlorine-containing gases, tetrafluoroethane,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$  (R134a), a widely used refrigerant gas, has been recognized as a promising substitute for dichlorodifluoromethane,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (R12). When R12 is replaced by R134a, the global warming potential drops from 8100 to 1430, the ozone depletion potential changes from 1 to 0, and the atmospheric lifetime decreases from 100 to 14 years. Electron interactions in the gas phase play a fundamental role in the atmospheric sciences. Here, we present a detailed study on electron-driven fragmentation pathways of  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , in which we have investigated processes induced by both electron ionization and electron attachment. The measurements allow us to report the ion efficiency curves for ion formation in the energy range of 0 up to 25 eV. For positive ion formation, R134a dissociates into a wide assortment of ions, in which  $\text{CF}_3^+$  is observed as the most abundant out of seven ions with a relative intensity above 2%. The results are supported by quantum chemical calculations based on both state techniques, electron-impact ionization models, and electron-molecule scattering simulations, showing a good agreement. Moreover, the experimental first ionization potential was found at  $13.10 \pm 0.17$  eV and the second at around 14.25 eV. For negative ion formation,  $\text{CF}_3^-$  was detected as the only anion formed, above 8.3 eV. This study demonstrates the role of electrons in the dissociation of R134a, which is relevant for an improvement of the refrigeration processes as well as in atmospheric chemistry and plasma sciences.



### INTRODUCTION

Since the implementation of the Montreal Protocol<sup>1</sup> in 1988, the emission of chlorine-containing gases (e.g., chlorofluorocarbons (CFCs) and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs)) in the atmosphere has been phasing out. CFCs and HCFCs gases are known to have a strong impact on the depletion of the Earth's ozone layer and high global warming potentials (GWPs).<sup>2,3</sup> Consequently, many efforts have been made to find adequate alternative compounds. The hydrofluorocarbons (HFCs) have emerged as good candidates since they contain no chlorine or bromine atoms in their molecular structure and, therefore, have been assumed to have ozone depletion potential (ODP) near zero.<sup>4,5</sup>

Tetrafluoroethane,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , also known as R134a, is a HFC compound widely used as refrigerant in automotive air conditioning, domestic refrigeration systems and aerosol applications.<sup>6,7</sup> The R134a molecule has become one of the best substitutes for chlorine-related compounds due to its low GWP value (1430) and an atmospheric lifetime of 13.8 years.<sup>7</sup> That is consequence of the reactivity with hydroxyl radicals ( $\text{OH}^\bullet$ ) found in the troposphere, which leads to smaller atmospheric concentrations. However, despite its advantages,

the R134a molecule still contributes to the greenhouse effect and, consequently, to the global warming effect.<sup>8,9</sup> Accordingly, its behavior under irradiation, as in the upper atmosphere, is of great relevance for the impact on the global climate. Knowledge on degradation pathways and energetics is necessary to better understand the photodissociation of the system and to verify if the necessary photon energy is available at low altitudes in the atmosphere.

Apart from its relevance as a refrigerant gas, R134a is also used in radiation particle detection, especially in sensitive plate chambers,<sup>10,11</sup> as a gas insulator<sup>12</sup> and, more recently, as a substrate for environmentally friendly solvents.<sup>13,14</sup> Moreover, in plasma-based technologies, important benefits in different techniques have been shown, such as plasma enhanced

Received: February 13, 2021

Revised: May 4, 2021

Accepted: May 5, 2021